

Hit List

Clear	Generate Collection	Print	Fwd Refs	Bkwd Refs
Generate OACS				

Search Results - Record(s) 1 through 1 of 1 returned.

☐ 1. Document ID: WO 8804672 A, JP 2764163 B2, EP 275676 A, AU 8812234 A, NO 8803690 A, DK 8804664 A, PT 86411 A, FI 8803823 A, JP 01501633 W, BR 8707603 A, HU 52795 T, EP 526955 A1, EP 275676 B1, DE 3750506 G, ES 2058131 T3

L6: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jun 30, 1988

DERWENT-ACC-NO: 1988-190622

DERWENT-WEEK: 199828

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ethylene!-butadiene! copolymers - prepd. using a metallocene-alumoxane catalyst system

INVENTOR: WELBORN, H C; STEHLING, F C

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

EXXON CHEM PATENTS INC

ESSO

PRIORITY-DATA: 1986US-0944385 (December 19, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
WO 8804672 A	June 30, 1988	E	055	
JP 2764163 B2	June 11, 1998		023	C08F210/02
EP 275676 A	July 27, 1988	E	000	
AU 8812234 A	July 15, 1988		000	
NO 8803690 A	November 7, 1988		000	
DK 8804664 A	October 19, 1988		000	
PT 86411 A	January 17, 1989		000	
FI 8803823 A	August 18, 1988		000	
JP 01501633 W	June 8, 1989		000	
BR 8707603 A	October 3, 1989		000	
HU 52795 T	August 28, 1990		000	
EP 526955 A1	February 10, 1993	E	029	B01D009/00
EP 275676 B1	September 7, 1994	E	030	C08F210/02
DE 3750506 G	October 13, 1994		000	C08F210/02
ES 2058131 T3	November 1, 1994		000	C08F210/02

DESIGNATED-STATES: AU BR DK FI HU JP KR NO AT BE DE ES FR GB IT LU NL SE BE DE ES
FR GB NL AT BE DE ES FR GB IT LU NL SE

CITED-DOCUMENTS:EP 35242; EP 48844 ; EP 69951 ; FR 2465755 ; EP 206794 ; EP 273655 ; 3.Jnl.Ref ; GB 2184368

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
WO 8804672A	December 16, 1987	1987WO-US03297	
JP 2764163B2	December 16, 1987	1987JP-0506320	
JP 2764163B2	December 16, 1987	1987WO-US03297	
JP 2764163B2		JP 1501633	Previous Publ.
JP 2764163B2		WO 8804672	Based on
EP 275676A	December 18, 1987	1987EP-0311163	
JP 01501633W	December 16, 1987	1987JP-0506320	
EP 526955A1	December 18, 1987	1992EP-0203227	
EP 526955A1		EP 275676	Related to
EP 275676B1	December 18, 1987	1987EP-0311163	
DE 3750506G	December 18, 1987	1987DE-3750506	
DE 3750506G	December 18, 1987	1987EP-0311163	
DE 3750506G		EP 275676	Based on
ES 2058131T3	December 18, 1987	1987EP-0311163	
ES 2058131T3		EP 275676	Based on

INT-CL (IPC): B01D 9/00; C08F 4/64; C08F 4/642; C08F 10/02; C08F 17/00; C08F 36/06; C08F 210/00; C08F 210/02; C08F 210/16; C08F 236/06

RELATED-ACC-NO: 1993-158506

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 275676B

BASIC-ABSTRACT:

Novel copolymers comprise ethylene and at least 3 (pref. at least 5) mole % 1,3-butadiene and have a cluster index of 9 or less (pref. 5 or less).

Pref. the copolymers have a mol.wt. distribution (Mw/Mn) of 3.0 or less and a mol.wt. (Mn) of 500-1,000,000 (partic. 500-200,000). Pref. most of the butadiene is incorporated in the polyethylene chain as cyclopentane rings connected in the 1 and 2 positions in the ring. Pref. at least 55 (partic. at least 70) wt.% of the copolymer molecules have a comonomer content within about 50% of the median comonomer content in mole % of the copolymer compsn. Opt. the copolymer may also comprise an alpha-olefin. Opt., besides the 1,2-cyclopentane units, the copolymer may also comprise at least one of 1,2 and cis and trans 1,4 noncyclic butadiene comonomer units.

Prepn. of these copolymers in the presence of a metallocene/alumoxane catalyst system is also claimed.

ADVANTAGE - The copolymers have improved physical properties compared to prior art materials.

ABSTRACTED-PUB-NO:

WO 8804672A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Essentially uncrosslinked polymer from the polymerisation of ethylene and at least one other polymerisable comonomer comprising 1,3-butadiene said polymer incorporating in its structure at least 3 mole percent of said at least one polymerisable comonomer and having a cluster index using a Bernoullian model of EXE triad segments of 9 or less, said cluster index being determined by the formula $10((X)-(EXE))/(2(X)^2-(X)^3)$ where (X) is the mole percent of total comonomer molecules in the polymer and (EXE) is the mole fraction of the triad segment of ethylene comonomer-ethylene, at least 10% of said butadiene being incorporated in the polyethylene chain as cyclopentane structure 1.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/6 Dwg.0/6

TITLE-TERMS: POLYETHYLENE POLYBUTADIENE COPOLYMER PREPARATION METALLOCENE ALUMOXANE CATALYST SYSTEM

DERWENT-CLASS: A17

CPI-CODES: A02-A07; A04-B05; A04-G08;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0352S; 0659U ; 1694U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0020 3003 0205 0224 0076 0226 2049 2051 2054 2066 3207 3208 2070 2071 2098 2116 3210 2318 2560 2578 2580 2583 2584 2585 2586 2623 2645 2667 0241 1075 1085 1090 1095 2122 0235 0242 0258 0293 1076 1086 1091 1096 2123

Multipunch Codes: 014 02& 034 041 046 047 07& 09- 117 118 119 120 121 122 13- 15& 229 260 27& 278 279 282 284 287 296 297 316 352 355 437 44& 473 512 551 560 562 57& 575 58& 580 583 584 585 587 588 589 59& 590 604 608 679 684 689 691 693 014 02& 034 041 046 047 051 054 07& 09- 117 118 119 120 121 122 13- 15& 229 260 278 279 28& 282 284 287 296 297 316 352 355 437 44& 473 512 551 560 562 57& 575 58& 580 583 584 585 587 588 589 59& 590 604 608 679 684 689 691 693 726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1988-085169

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Suppl	Alt	Claims	KMC	Draw De
------	-------	----------	-------	--------	----------------	------	-----------	-------	-----	--------	-----	---------

Clear	Generate Collection	Print	Fwd Refs	Bkwd Refs	Generate OACS
-------	---------------------	-------	----------	-----------	---------------

Terms	Documents
JP-01501633-\$.DID.	1

Display Format:

[Previous Page](#)

[Next Page](#)

[Go to Doc#](#)

⑫ 公表特許公報(A)

平1-501633

⑬ 公表 平成1年(1989)6月8日

⑭ Int.Cl.⁴

⑮ 特 願 昭62-506320

⑯ 出 願 昭62(1987)12月16日

⑰ 審 査 請 求 未請求

⑱ 予備審査請求 未請求

⑲ 部門(区分) 3(3)

(全 21 頁)

⑳ 発明の名称 エチレンと1,3-ブタジエンの共重合体

㉑ 翻訳文提出日 昭63(1988)8月19日

㉒ 国際出願 PCT/US87/03297

㉓ 国際公開番号 WO88/04672

㉔ 国際公開日 昭63(1988)6月30日

㉕ 優先権主張 ㉖ 1986年12月19日 ㉗ 米国(US) ㉘ 944,385

㉙ 発 明 者 ウエルボン、ハワード・カー アメリカ合衆国77019テキサス州ヒューストン、バーモント・スト
チス・ジュニア リート 1952

㉚ 出 願 人 エクソン・ケミカル・パテン アメリカ合衆国07036-0710ニュー・ジャージー州 リンデン、イ
ツ・インク ースト・リンデン・アベニュー 1900

㉛ 代 理 人 弁理士 山崎 行造 外3名

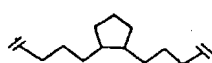
㉜ 指 定 国 AU, BR, DK, FI, HU, JP, KR, NO

特許(内容に変更なし)

請求の範囲

1. エチレンと1,3-ブタジエンを含む1種類以上の他の重合可能な共重合モノマーとの重合による共重合体であって、当該共重合体とその構造の中に少なくとも約3モルパーセントの当該1種類以上の重合可能な共重合体を組み込みかつ約9またはそれ以下のクラスターインデックス(cluster index)を持つ共重合体。
2. その構造の中に当該重合可能な共重合体の少なくとも約5モルパーセントを組み込んでいる特許請求の範囲第1項に記載する共重合体。
3. 当該1種類以上の重合可能な共重合体が α -オレフィンも含有する特許請求の範囲第1項に記載する共重合体。
4. 当該ブタジエンが少なくとも約0.1モルパーセント組み込まれている特許請求の範囲第3項に記載する共重合体。
5. 当該1種類以上の重合可能な共重合モノマーが本質的に当該ブタジエンから成る特許請求の範囲第1項に記載する共重合体。
6. 分子量分布(M_w/M_n)が約1.0以下である特許請求の範囲第1項に記載する共重合体。
7. 当該ブタジエンの大部分がポリエチレンの連続中に次のシクロペンタン構造I:

(I)



として組み込まれている特許請求の範囲第1項に記載する組成物。

8. 分子量(M_n)が約500ないし約1,000,000である特許請求の範囲第1項に記載する組成物。

9. 当該ブタジエンの少なくとも約5モルパーセントを組み込んでいる特許請求の範囲第1項に記載する組成物。

10. クラスターインデックスが約5以下である特許請求の範囲第1項に記載する組成物。

11. 分子量(M_n)が約500ないし200,000でありかつ長い連続の分岐を實質的にまったく欠いている特許請求の範囲第8項に記載する組成物。

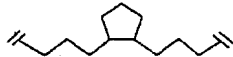
12. 共重合体組成物分子の少なくとも約55重量パーセントが当該共重合体組成物のモルパーセントにおける共重合モノマー含有率の中央値の約50%以内の共重合モノマー含有率を持つような組成分布を持つ特許請求の範囲第1項に記載する組成物。

13. 共重合体分子の少なくとも約70重量パーセントが当該組成物のモルパーセントにおける共重合モノマー含有率の中央値の約80%以内の共重合モノマー含有率を持つ特許請求の範囲第12項に記載する組成物。

14. エチレンと少なくとも約3モルパーセントのブタジエンから成る共重合体であって、約500ないし1,000,000の分子量、約3以下の分子量分布(M_w/M_n)、共重合体分子の少なくとも約55重量パーセントが当該共重合体組成物のモルパーセントにおける共重合

モノマー含有率の中央値の50%以内の共重合モノマー含有率を持つような組成分布、および9以下のクラスターインデックスを持つものであり、当該共重合体が当該ブタジエンの大部分をシクロペンタン構造I:

(1)



として組み込んでいる共重合体。

15. メタロセン/アルモキサン触媒系の存在のもとに重合を行なうこと、および触媒されていないエチレン/ブタジエン共重合体組成物を造ることから成るエチレンとブタジエンの共重合体製造方法。

16. 50ないし99モル部のエチレン、1ないし50モル部のブタジエンおよび0ないし50モル部の重合可能なターモノマー (termonomer) を共重合させることから成る特許請求の範囲第15項に記載する方法。

17. 当該重合可能なターモノマーが α -オレフィンである特許請求の範囲第16項に記載する方法。

18. そのポリエチレン鎖中にトランス1,2-シクロペンタンを含有するエチレン共重合体。

19. 当該共重合体中のすべてのシクロペンタン単位の少なくとも約1パーセントがトランス1,2-シクロペンタンである特許請求の範囲第18項に記載するエチレン共重合体。

20. すべてのシクロペンタン単位の少なくとも約10パー

セントがトランス1,2-シクロペンタンである特許請求の範囲第19項に記載するエチレン共重合体。

21. すべてのシクロペンタン単位の少なくとも約50パーセントがトランス1,2-シクロペンタンである特許請求の範囲第20項に記載するエチレン共重合体。

22. ポリエチレン鎖の中に、1,2 およびシスならびにトランスの1,4 非環式ブタジエン共重合モノマー単位の少なくとも1種類をさらに含有する特許請求の範囲第18項に記載するエチレン共重合体。

23. 当該ポリマー中に組み込まれたブタジエン共重合モノマーの中で少なくとも約50モルパーセントが組み込まれた1,2 シクロペンタンであり、約0ないし50モルパーセントが組み込まれた1,2 であり、約0ないし50パーセントは組み込まれたシス1,4 であり、そして約0ないし50モルパーセントが組み込まれたトランス1,4 である特許請求の範囲第22項に記載する共重合体。

24. ポリエチレン鎖中において唯一のシクロペンタン単位としてトランス1,2-シクロペンタンを含有することを特徴とするエチレン共重合体。

特許(内容に変更なし)

明 細 書

発明の名称

エチレンと1,2-ブタジエンの共重合体

相互参照

本出願は、1985年8月21日受理のアメリカ特許出願番号747,815の1部継続である。

発明の背景

本発明は、オレフィン類の重合および共重合に用いられ、そして特にエチレンの重合および、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンのような炭素原子数8またはそれ以上の1-オレフィン類；ブタジエン、1,7-オクタジエン、および1,4-ヘキサジエンのようなジエン類またはノルボルネンのような環式オレフィンと、エチレンとの共重合に用いられる新しいすぐれた触媒に関する。本発明は特に、オレフィンの重合において有機金属の助触媒を使用せずに用い得る新規の、そして改良された不均一系の遷移金属含有担持触媒に関する。本発明はさらに一般的に、新規の、担持された遷移金属含有触媒の存在のもとにおけるエチレンの単独重合または他の1-オレフィンあるいはジオレフィンとの重合のためのプロセスに関し、その触媒はシリカのような担持物質の存在のもとで、メタロセンとアルモキサンの反応生成物で構成される。

従来、エチレンおよび1-オレフィンは遷移金属化合物とアルキルアルミニウムから成る炭化水素不溶触媒系の

存在のもとに重合または共重合されてきた。極く最近、ビス(シクロペンタジエニル)ノータニウムジアルキル、またはビス(ペンタジエニル)-ジルコニウムジアルキル、トリアルキルアルミニウムおよび水から成る活性な均一触媒系がエチレンの重合に使用できることが見出されている。このような触媒は一般に「チーグラー型触媒」と呼ばれている。

ドイツ特許出願2,808,883はエチレンの重合にビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジアルキル、トリアルキルアルミニウム、および水から成る触媒系の使用を開示している。

ドイツ特許出願2,808,933は、エチレン重合触媒系を開示しておりその構成は、一般式(シクロペンタジエニル)₂Zr₁Y_{4-n}で表わされ、式中nは1から4までの範囲内の数を表わし、YはR₁、CH₂A₂R₂、CH₂CH₂A₂R₂およびCH₂CH(A₂R₂)；であってRはアルキルまたはアルキル金属であるジルコニウムメタロセンとトリアルキルアルミニウム助触媒および水を要する。

ヨーロッパ特許出願番号0035242は、(1)一般式(シクロペンタジエニル)₂MeY_{4-n}を持ち、式中nは1から4までの整数、Meは遷移金属特にジルコニウムであって、Yは水素、C₁-C₄のアルキルまたはアルキル金属またはラジカルであって次の一般式CH₂A₂R₂、CH₂CH₂A₂R₂およびCH₂CH(A₂

R₂)₂を持ち式中RはC₁-C₆アルキルまたはアルキルまたはアルキル金属基であるシクロペンタジエニル化合物および(2)アルキモキサンから成るハロゲンを含まないチーグラ-触媒系の存在のもとにエチレンおよびアタクチックプロピレンのポリマーを製造するプロセスを開示している。

メタロセンとアルモキサンから成る均一触媒系のその他の開示には次のものがある。カミンスキー (Kaminsky) はかのヨーロッパ特許出願0089951、シン (Sinn) はかの、1983年9月13日発行のアメリカ特許4,404,344 およびアメリカ出願では1985年2月1日受理の597,808、1983年6月27日受理の501,588、1983年4月29日受理の728,111、および1983年8月8日受理の501,740 であるがこれらはともにエクソンリサーチアンドエンジニアリングカンパニー (Exxon Research and Engineering Company) に譲渡されている。

メタロセンアルモキサン均一触媒系の利点はエチレンの重合に際し非常に高い活性が得られることである。他の大きな利点は従来の不均一チーグラ-触媒の存在時に製造されるオレフィンポリマーと異なり、末端の不飽和がこれら均一系触媒の存在時に製造されたポリマーに存在することである。

しかしこの触媒にも欠点がある、すなわちメタロセンに対するアルモキサンの比が大であり、例えば1に対する1000のオーダーである。このような大量のアルモキサン

は好ましくないアルミニウムを除去するために得られたポリマー生成物の大規模な処理を必要とする。均一触媒系の別の欠点は重合反応器にそれぞれの触媒成分を導入するのに多くの供給設備を必要とすることである。しかしこれは従来の不均一チーグラ-触媒の場合にも関連することである。

遷移金属に対するアルミニウムの比がますますの範囲内であることを特徴とし、オレフィン類の重合用に工業的に使用できるメタロセン系の触媒を提供し、そして、さらに助触媒の存在を必要とせず、それ故重合反応器内に触媒を導入するための供給設備の数が少なくなる重合触媒を提供することが非常に望まれている。

新しい/改良された性質を付与された新規のエチレンポリマー製造物を各種の共重合モノマーから造ることに對するニーズがある。

従来の技術のポリマーはその物理的な性質に影響する1つまたはそれ以上の弱点を持つ。弱点には広い分子量分布、共重合モノマーの広い組成分布、および共重合体のポリエチレン連鎖に抱った共重合モノマーの分布または分岐が効率的でないことなどが含まれる。

ポリマーの広い分子量分布はポリマーの流動特性に強く影響する。そしてこのようなポリマーは、高分子量の分子を高濃度に含有しそのため配向され易くなっているものが多い。その結果として、このような樹脂は加工処理の横断方向対機械方向における著しく異方性の物

理的性質を持ち、そしてこのような性質は多くの最終使用目的には有害である。

広い分子量分布の樹脂はまた固々かなりの部分がまったく低分子量の物質であることが多い。これらの分子は必ずと言ってよい程共重合モノマーを高濃度に含有し、そしてそれ故無定形または結晶度の低いものになり易い。その結果、これらの物質は加工製品の表面に滲出し、粘着性を生じ、これは特定の用途に対して設計されたポリマー中において望ましいものでなく、そしてまたは他の添加剤の妨げとなる。この1例はインフレーションまたはキャストフィルムにおけるスリップ剤と関連する表面の活性である。

従来の技術の殆ど共重合体は、共重合モノマーの組成分布が非常に広いという傾向を持つ。すなわちポリマー分子間の共重合モノマーの分布が均一でなく、ある分子は共重合モノマーの濃度が比較的高く、他の分子は共重合モノマーの濃度が比較的低い。従来の技術によるポリマーのこの構造的特性は、共重合モノマー含有率の低い部分は高い融点を持ちその逆も成り立つことを可能にし全体のポリマー組成に対しては広い熔融範囲を与えることになる。勿論、高融点成分は、柔軟性が必要である多くの用途には不利であって、また望ましくない剛性をもたらす。反面、共重合モノマー含有率の高い融点の低い物質の存在は固々抽出物が多いことの原因となる。

従来の技術による物質は一般的にポリエチレン連鎖に抱

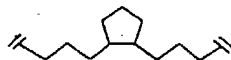
って抱った場合共重合モノマーの成物の利用効率が比較的に悪いことが特徴である。連鎖に抱った共重合モノマーの分布は共重合モノマーの使用効率、およびそれによりもたらされるポリマーの性質特にポリマーの結晶化度に関する性質を決定するので非常に重要である。このような従来の技術によるポリマーは、ポリエチレンの連鎖に抱った共重合モノマー成分のかたまり度合いが大である傾向がある。すなわち共重合モノマーが連鎖に抱って隣接しており、すなわち隔離されていない。数個の共重合モノマーユニットが隣接しているとポリエチレン連鎖への割り込みはただ1つしか生じないから結果的に共重合モノマーの使用効率が悪くなる。これは所望の結晶化度を得るのに必要な共重合体の全量を考える上で極めて重要な意味合いを持つ。また共重合モノマーの不必要な部分を含有することは欠点となることが固々ある。特に入手困難な、高価なジエンの共重合モノマーを取り扱う時に欠点となる。共重合モノマーのより多い部分を利用する必要がある時にも、分子量分布の端の低分子量であって共重合モノマー含有率の高い部分に共重合モノマーが押し込まれる傾向がある。したがって、無定形から高度に結晶性のポリマーまでの全範囲にわたり、エチレン共重合体、ターポリマー、インターポリマー (Interpolymer) を改良する必要がある。

かなりの百分率のジエンをエチレン共重合体に組み込むことが望ましいと考えられても、せまい分子量分布お

およびまたはせまい共重合モノマー分布を持つそのようなポリマーを造る触媒系はかなりの量でジエンを組み込むのには効率が悪い。

発明の概要

本発明は新しいエチレン共重合体、特にエチレン/1,3-ブタジエン共重合体特に、ポリエチレンの主鎖中にある濃度のシクロペンタン構造が割り込んだものを目的とする。本発明はエチレン連鎖中にシクロペンタン環を持ちそれが環の1、および2の位置で結合されている新しいエチレン共重合体である。



本発明によれば、オレフィン重合用に新しいメタロセン/アルモキサン触媒が提供される、そしてその触媒は低、中、高密度ポリエチレンおよびエチレンと炭素原子数3ないし18の α -オレフィンおよびまたは炭素原子数18までまたはそれ以上のジオレフィンとの共重合体を製造するために効果的に用いられる。

本発明の具体例に基き提供される新触媒は担持物質の存在における1種類以上のメタロセンとアルモキサンの反応生成物から成り、それ故に担持されたメタロセン-アルモキサン反応生成物が単独の触媒成分として提供さ

れる。

支持された反応生成物は、均一系において必要とされるようなアルモキサンの好ましくない過剰量が存在しなくても、工業的にまずまずの速度でオレフィン類を重合する。

本発明のまた別の具体例においては、エチレンおよび他のオレフィンの重合、特にエチレンの単独ポリマーおよびエチレンと高炭素の α -オレフィンおよびまたはジオレフィン、およびまたはノルボルネンのような環式オレフィンとの共重合を新触媒の存在のもとに行なうためのプロセスが提供される。

担持体上の反応生成物の製造において用いられるメタロセンは有機金属の配位化合物であって、周期表(58スエディッシュハンドブックオブケミストリーアンドフィジックス、CRC プレス[1975])(58th Edition of Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press [1975])の4b族、5b族または8b族金属のシクロペンタジエニル誘導体でありそして遷移金属のモノ、ジトリシクロペンタジエニルおよびそれらの誘導体が含まれる。チタン、ジルコニウム、ハフニウムおよびバナジウムのような4b族、5b族金属のメタロセンが特に望ましい。メタロセンとの反応生成物を造るのに用いられるアルモキサンはそれ自身トリアルキルアルミニウムと水との反応生成物である。

アルモキサンは業界においてよく知られている、そし

図面の簡単な説明

1 図はクラスターインデックス(cluster index)の図と言葉による説明である。

2 図は、数種の市販樹脂および本発明の樹脂に関する共重合モノマーのモルパーセントに対するクラスターインデックスのプロットである；

3 図は、本発明の樹脂の分子量分布を重量パーセントの共重合モノマー含有率に対してプロットして市販樹脂3のそれに重ね合わせたものである；

4 図は、本発明の樹脂および数種の市販樹脂に対し、重量パーセントで表わされた共重合モノマーの組成分布対抽出温度のプロットである。

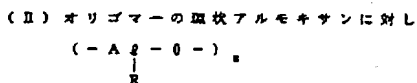
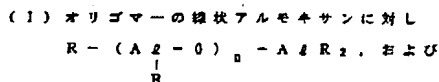
5 図は、共重合モノマーのモルパーセント(枝/1,000炭素原子)における組成に対する抽出温度の関係を立証するプロットである；そして

6 図は、本発明の共重合体および幾つかの市販ポリマーに対する融点DSCのプロットであって、本発明の樹脂の融点の比較的好ましいことを示す。

好ましい具体例の説明

本発明の好ましい具体例はエチレンと1,3-ブタジエンを含む1種類以上の他の重合可能な共重合モノマーとの重合による重合体であって、当該共重合体はその構造の中に少なくとも約3モルパーセントの当該の1種類以上の重合可能な共重合体モノマーを組み込みかつ約9またはそれ以下のクラスターインデックスを持つ。

て次の式で表わされるオリゴマーの線状およびまたは環状のアルキルアルモキサンから成る。



であって式中nは1ないし40、好ましくは10ないし20、mは3ないし40、好ましくは3ないし20、およびRはC₁-C₄のアルキル基であり好ましくはメチルである。一般的に、例えばトリメチルアルミニウムと水からのアルモキサンの製造においては直鎖式および環式化合物の混合物が得られる。

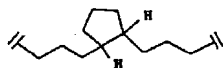
アルモキサンは各種の方法によって製造できる。ベンゼンまたは脂肪族炭化水素のような適切な有機溶剤中で例えばトリメチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウムの溶液と水を接触させることによって製造するのが好ましい。例えばアルキルアルミニウムを凝り溶剤の形で水と処理する。好ましい方法においてはトリメチルアルミニウムのようなアルキルアルミニウムを水和硫酸第一鉄のような水和塩と接触させるのが望ましい。この方法はトリメチルアルミニウムの例えばトルエン中の稀薄溶液を第一硫酸鉄1水塩と共に処理することで構成される。

本発明の好ましい具体例はエチレンとブタジエンの共重合体組成物であって、当該共重合体は約3またはそれ以下の分子量分布 (M_w/M_n) を持つ。

本発明の好ましい具体例は、メタロセン・アルモキサン触媒系の存在のもとに、重合を行なうこと、および架橋されていないエチレン/ブタジエン共重合体組成物を造ることを特徴とするエチレンとブタジエンの共重合体製造方法である。

本発明の好ましい具体例は、エチレンとブタジエンを含め1種類以上の他の重合可能な共重合モノマーとの重合による共重合体であって、当該共重合体は共重合体分子の約55重量パーセント以上が、当該共重合体中のモルパーセントで表わした共重合体モノマー含有率の中央値の50%以内の共重合体モノマー含有率を持つことを特徴とする組成分布を持つ。

本発明の好ましい具体例はエチレン共重合体であって、そのポリエチレン鎖中に唯一のシクロペンタンユニットとしてトランスの1,2-シクロペンタンを含有する。



本発明の好ましい具体例はエチレンの共重合体であってそのポリエチレン鎖中に唯一のシクロペンタンユニットとしてトランスの1,2-シクロペンタンを含有する。

み込まれ、1つの不飽和を持つ直鎖の基幹を形成する。ブタジエンの1部はまたシス1,4の型で共重合体に組み込まれ、これもまた1つの不飽和 (C=C2重結合) を持つ直鎖の基幹を形成するが2重結合炭素と結合する水素の両方は2重結合の同じ側にある。最後に、通常非常に減少で無視し得る程度であるがブタジエンの1部は1,2の型で組み込まれ、飽和された炭素連鎖上の不飽和分岐として垂れ下がったビニル基を残す。したがって、共重合体は主鎖または側鎖に十分な程度の残置不飽和を持つ状態で形成され、最終的には架橋または化学修飾のような特定の目的に用いられる。

本発明のエチレン共重合体はすぐれた性質を持つ、それはポリマーの結晶化度を制御するのに共重合モノマーのジエンをより効率的に使用できることに特に由来する。すなわち、ジエン共重合モノマーの効率の良い使用がポリエチレンの連鎖に付いた共重合モノマー分子の単離状態を改善することによって可能となる、そしてこのことはこれまでこのようなエチレン共重合体には不可能であった。したがって本発明のポリマーはこれまでこのようなポリマーを使っていた用途に対して特に好都合に用いられるだけでなく、既に市販されている物質より相当改善されていることを証拠づけるすぐれた物理的性質を全般に持つ。本発明による性質の改善は、本発明のポリマー分子の配列に沿ってジエン共重合モノマーおよび他の共重合モノマーの分岐が隔離されていることに起因す

共重合体の用語はエチレン、1,3-ブタジエン、および選択に応じて他の重合可能共重合モノマーからなる共重合体、ターポリマーおよびより高重合のインターポリマーを含むものとする。この共重合体はエチレンの主鎖中に隣接の炭素 (1,2-) において結合された複数のシクロペンタン環を持つ。

本発明の共重合体はシクロペンタン環の形で組み込まれたブタジエンを約10パーセント以上含有するのが好ましく、50パーセント以上含有するのがもっと好ましい。

本発明の共重合体はまた線状の1,4 (シスおよびトランス) 型ならびに公知の1,2型 (主鎖上のビニル分岐) ブタジエンの組み込まれたものを含有する。

好ましい具体例において、共重合体内ではシクロペンタンが支配的 (50ないし100%) に組み込まれており、残り (0ないし50%) は1,4または1,2が組み込まれる。本発明のポリマーにおいては、ブタジエンの1,4組み込みの方が通常1,2組み込みより大である。

エチレンを共重合する時 (ターポリマーまたはもっと高重合度のポリマーを造る) ブタジエンの使用は α -オレフィンをを用いる類似のプロセスに比較してより高い分子量のポリマーをもたらす傾向がある。

本発明によれば、ブタジエンは共重合体 (またはより高重合度のポリマー) 中に組み込まれて主鎖の中にシクロペンタン環の隣接する炭素原子を造る (不飽和なし)。ブタジエンの1部はトランス1,4の型で共重合体中に組

る。

本発明に基づく別の好ましい具体例の共重合体は、共重合体分子の55重量パーセントより多い部分がモルパーセントにおける共重合体モノマー含有率の中央値の50パーセント以内であることを特徴とする分布を持ち、当該共重合体が周期表のIVB,VBおよびVIB族金属のメタロセンとアルモキサンまたはそれらの反応生成物から成る触媒系の存在のもとにおける重合によって形成される。

本発明の共重合体生成物は同分方式または連続式に製造される線状ポリマー組成物であって本書に記述する性質と特性を持つ。現在までこのような組成物は発見されていない。すなわち、完全/未改質の重合生成物がすぐれた性質を持つ。

本発明の共重合体組成物はエチレンと1種類以上の共重合モノマーの重合から製造される。1種類以上の共重合モノマーは常にいくらか (または全部) の1,3-ブタジエンを含む。

本発明のポリマー中に組み込まれる1,3-ブタジエン共重合モノマーはポリマー中のエチレン量に比し、少量であっても多量であってもよい。本発明の1つの具体例において、本発明のポリマーは、ポリマー生成物組成中に共重合モノマーの広い分散を造るために、エチレンと共重合モノマーのモル数基準にして少なくとも約3モルパーセントを最低とする全共重合モノマーを含有する。これは一般的に密度を0.910 g/cc以下、好ましくは0.92 g/cc

/cc 以下の数値に制限するが選ばれた共重合体および組み込みの方法によって異なる。したがって、2成分だけのポリマー組成物がエチレンとジエンから形成される場合約3モルパーセント以上のジエンユニットと約97モルパーセントより少ないエチレンユニットが存在する。この具体例に対して共重合モノマー〔ジエンと他のもの〕の全組み込みが約3モルパーセントであるかぎり、本発明のターポリマーおよびより高重合のインターポリマーに対し、約0.01モルパーセントまたはそれ以上、好ましくは0.1モルパーセントまたはそれ以上、さらに好ましくは1モルパーセントまたはそれ以上のジエンが組み込まれる必要がある。

本発明のポリマー組成物の1つの具体例における約3モルパーセント以上の共重合モノマーユニットの組み込みにもかわらず、ポリマーは低いクラスターインデックスを持ち、かつ好ましくは本書に記載する他の特性を持つ。本発明によるポリマー中で共重合モノマー含有量の合計がポリマーの支配的部分であってもよい。好ましくは、固体ポリマーの場合は特に、エチレンユニットがモル基準で支配的な成分である。

本発明の1つの好ましい具体例において、本発明のポリマーは、ポリマー分子間のジエンと他の共重合モノマーの含有率がより均一であることから生じるすぐれた性質を持つ。

従来技術によるポリマーとは対称的に、本発明に基づく

ポリマーの場合より減少する。高い分子量の分子が無いことは加工処理における配向の傾向を減じ、そして縦横/横断方向の物理的性質の等方性を増す。本発明の共重合体において低い分子量の分子（低い尾）の無いことは本発明の共重合体のある用途において、粘着性表面を形成する傾向、およびそうでなければ表面活性剤を妨げる傾向を減少させる。

従来技術によるポリマーは本発明のポリマーの構造としてそれに伴う性質を持たない。すなわち従来技術のポリマーにはエチレン共重合体（ターポリマーおよび高級のインターポリマーを含む）に対する低いクラスターインデックスを欠いている。しかし本発明に基づくこの低いクラスターインデックスが約3モルパーセント、好ましくは5モルパーセント、もっと好ましくは10モルパーセントの共重合モノマーユニットにおいて得られている。このような構造のないことは溶融点温度などのような特性値の測定に反映されるのが一般的であって、本発明の共重合体の場合それが容易である。従来技術のポリマーはまた一般的にせまい分子量分布およびせまい共重合モノマーの分布も欠いている。

本発明のポリマーは、エチレンの単一ポリマーおよびエチレンと高度素の α -オレフィンの共重合体用として知られている広範囲の製品に加工できる。

本発明のポリマーは、ほとんど無定形物質から高度に結晶性の物質までの広い範囲内に密度が変化する。これ

共重合体、ターポリマー、および他のインターポリマーはポリエチレン連続内に結合しているジエン共重合モノマーおよび他の重合可能な共重合モノマーの両方に関して、共重合モノマー分子のクラスターがポリエチレン連続に沿って極めて微小であることを示す。その結果、本発明の共重合体を製造する時、結晶化度の制御、共重合モノマー含有率の高い/低分子量のエンド(ends)の生成防止を行なうのに共重合モノマーの消費は極めて効率的であってコストを低減し、かつ性質を改善できる。

本発明の好ましい具体例において、本発明の共重合体は共重合モノマーの組成分布が極めてせまい。すなわち、共重合体はその分子間にはるかに均一な共重合モノマーの分布を持つそのため広い組成分布樹脂の場合に生じる問題を大巾に回避できる。

本発明の別の好ましい表現では、本発明の共重合体はポリマー分子の大きさが従来の技術では達成できなかった極より均一であることに起因するすぐれた性質を持つ。さらに好ましい具体例に見られるこの態様はポリマー物質の低い分子量分布または重畳平均分子量の数平均分子量に対する低い比として一般に示される。

本発明のこの好ましい具体例においても本発明の共重合体は比較的せまい分子量分布を示す。すなわち、これらの重畳平均分子量に対する数平均分子量に対する比は比較的小である。換言すれば、非常に高い分子量の分子および非常に低い分子量の分子の濃度が従来技術による

らは液体（ある種のゴムおよび潤滑油およびワックス用など）または固体である。

本発明の共重合体の分子量は広い範囲に変化する。好ましくは、ポリマーが約500またはそれ以上の数平均分子量を持つ、そして1000またはそれ以上が好ましく、さらに好ましいのは約10,000またはそれ以上である。一般に、エラストマーの用途に用いられる物質は密度範囲が約0.88から0.97 g/ccまでの共重合体かターポリマーである（プロピレンモノマーを用いることが多い）。一般にこれらのポリマーは共重合モノマーを30重量パーセントまたはそれ以上と残りのエチレンを含有する。本発明の不飽和ポリマーのエラストマーは48重量パーセント程度の共重合モノマーを含有することが多い。

本発明のポリマーにはまた密度範囲が約0.87から0.900 g/ccまでであって、約20ないし30重量パーセントの共重合モノマーを含有するプラスチックが含まれる。また本発明のポリマーとして、密度範囲が0.900から0.915 g/ccであり、約10ないし20重量パーセントの共重合モノマーを含有する非常に低密度ポリエチレン物質も本発明のポリマーとして利用できる。

本発明のポリマーは約0.915 g/ccから約0.940 g/ccまでの密度範囲内にあり、約5ないし10重量パーセントの共重合モノマーを含有する線状低密度ポリエチレン系ポリマーとして製造できる。また本発明のポリマーを約0.940 g/cc以上の密度を持ち、約5重量パーセントまで

の共重合モノマーを含有する高密度ポリエチレンの形に造ることできる。本発明の未飽和ポリマーはまた0.80 g/ccの密度以下の、粘着付与樹脂などの無定形物質となる。

本発明のポリマーは、分子量分布がせまく、組成分布がせまくかつその連鎖の構成は単純な共重合モノマーユニットを持つから特にすぐれた性質を持つ。

序列(sequence)分布すなわち例えば線状低密度ポリエチレン中のポリマー連鎖に沿った共重合モノマーユニットの分布は、それが所要のポリマー密度を達成するのに必要な共重合モノマーの量に影響するので、ポリマーのコストに影響を与える要因である。共重合モノマーが効果的に組み込まれているならば、すなわち線状低密度ポリエチレン内において共重合モノマーの集落化(cluster)が微小であれば密度を下げるのに必要な共重合モノマーはより少なくなる。

したがって共重合体連鎖中の共重合モノマーのつながりの数および各つながりの長さがポリエチレン分子の構造において重要であり、ポリマーの物理的な性質に影響を及ぼす。本発明のポリマーを従来技術による未飽和ポリマーと比較して次のことが立証されている。すなわちポリマー連鎖内において、1つの共重合モノマーのユニットの数が一つより多くの共重合モノマー分子を含有するユニットの数に対して比較的大である。

これから本発明のエチレンポリマーを「クラスターイ

ンデックス」(「cluster index」)によって説明する。このインデックスは本発明のポリマーがポリエチレンの連鎖に沿って分散された単一の共重合モノマーのユニットを持つ度合いを反映する、そして好ましくは2つ以上から成るユニットの群よりも単一のユニットの隔離が重要視される。最低濃度の共重合モノマーが与えられた時、本発明の未飽和エチレンポリマーではポリエチレン連鎖に沿う共重合モノマー分子がより多く隔離されており、かつポリエチレン連鎖内の共重合モノマーの分子のクラスター化がより少ないことによって共重合モノマーが効率良く利用されるということが特に注目される。すなわち、本発明の未飽和ポリマーはランダムな共重合モノマーの分布から隔離する共重合モノマーの配列がより少ない方向にずれる傾向がある。したがって、クラスターインデックスは、ポリマー連鎖内の共重合モノマーのランダム分布からのずれを定量的に評価することを可能にする。

ここに述べるクラスターインデックスの説明において、2つの基準点がある。基準点0は、クラスター化した隣接した共重合モノマーユニットを持ちない隔離された共重合モノマーの挿入部のみを持つポリマーを要し、勿論これは純粋な単独ポリマーにも当てはまる。第2の基準点は数字の10であって、正確にランダム(Bernoullian)な共重合モノマーの分布を持ち予測可能な数の隣接した共重合モノマーユニットを含有するエチレ

ン共重合体を要す。10より大きいクラスターインデックス値を持つポリマーはランダム分布によって予測できるものより比例的に多くの隣接した共重合モノマーの配列を含有する。クラスターインデックス値が0ないし10のポリマーはランダム分布のポリマーより少ない隣接した配列を持つことが明らかである(共重合モノマーは最小限という条件が与えられる時)。これらの値は一般的に、使用触媒、および重合の条件を含めたポリマー製造方法と関係がある。

クラスターインデックスの比較は、類似の共重合モノマーモル含有率または密度を持つポリマーに対して行なうのが最も良い。与えられたポリマー内のポリエチレン連鎖に沿った共重合モノマーのクラスター化の測定は炭素13核磁気共鳴分光法($C^{13}NMR$)を用いた研究によって行なわれる。この値を評価のために用いると、クラスターインデックスは次のように与えられる。

$$\text{クラスターインデックス} = 10 \frac{[(X) - (EXE)]}{[(2(X) - (X)^2)]}$$

ここで(X)は共重合体中の全共重合モノマー分子のモルパーセントであり、そしてEXEはエチレン共重合モノマーエチレンを含有する3モノマーユニットの三つ組セグメントのモル分率である。これらの濃度は $C^{13}NMR$ を用いて容易に測定できる。

次の説明により、そして1図を参照して、クラスターインデックスの根拠を以下のようにさらに説明し例証す

る。

さて1図を参照して、重合中に推測されるランダムなクラスター化として基準点10を用い、ポリマー中でクラスター化がないこと(1つより多くの共重合モノマー分子が隣接したユニットが存在しない)として基準点0を用いると、クラスターインデックスは次のように説明される。すなわち

クラスターインデックス =

$$10 - 10 \times \frac{[(EXE)_{測定} - (EXE)_{ランダム}]}{[(X) - (EXE)_{ランダム}]}$$

ここで「X」はエチレン共重合体中の共重合モノマーのモルパーセントでありEXEは対応する三つ組配置であって2つのエチレン分子に隣接する単一共重合モノマー分子(ユニット)からなる。

(EXE)ランダム項は基準点として役立つ、そしてその値は適切な統計学的モデルから計算できる。今の場合ベルヌイのモデル(Bernoullian model)を選んだ。ベルヌイのモデルに対し、

$$(EXE)_{ランダム} = [1 - X]^2 [X] \text{ である。}$$

そこで、(EXE)ランダム項のこの値を上記のクラスターインデックスの式に代入すると、次の式が得られる。

$$\text{クラスターインデックス} = 10 \frac{[(X) - (EXE)_{測定}]}{[2(X)^2 - (X)^3]}$$

したがって、1図から共重合モノマーの集落形成がランダム分布より多いポリマーは基準点10の左側に見られ、

共重合モノマーの集積形成がランダム分布より少ないポリマーは0と10の間に見られるということは容易に判明する。

2図において、1図に説明のクラスターインデックスに基づき、そして垂直軸を使ってポリマーサンプル中の共重合モノマーのモルパーセントを表示してポリマーをプロットした。2図から目明のとうり、本発明のポリマーのクラスターインデックス（与えられた密度の共重合モノマー含有率に対する）は、基準点10（ランダム集積化）の近くまたは左のプロットに見られる市販ポリマーのような従来技術によるポリマーより、減少している。クラスターインデックスに対する情報を得るために C^{13} NMRを用いる方法は熟練した技術者には知られている。

ダウレックス(Dowlex)2084オクテンLLDPE共重合体（樹脂9）、ダウレックス2517オクテンLLDPE共重合体（樹脂10）およびユニオンカーバイド7099ヘキサエンLLDPE共重合体（樹脂11）などのクラスターインデックスもまた比較のために2図に示す。

本発明のポリマーは従来技術によるポリマーに対し、そのクラスターインデックスがすぐれていることは3モルパーセントの共重合モノマー含有率において検出できる、そして5モルパーセントにおいて容易に見分けられ、そして約10モルパーセントまたはそれ以上において顕著である。

上記のクラスターインデックスは1次ものすなわち単

離された(EXE)共重合モノマーユニットを差引いた共重合モノマーユニット総数に基づくと考えられる。ダイマーセグメント(EXX)または(IXE)の発生を測定することを経本的に根拠とするより高次元のクラスターインデックスも計算され測定できる。この測定はより低い共重合モノマーのモルパーセント（約3）においていくらか精度がより良好である。同様にしてEXXインデックスは次のとうり計算される。

EXXインデックス＝

$$10 - 10 \frac{(\text{EXX})_{\text{測定}} - (\text{EXX})_{\text{ベルヌイ}}}{(\text{EXX})_{\text{ベルヌイ}}}$$

(EXX) ベルヌイ $= 2CE[EX^2]$ であり (EXX) 測定値は (EXX) と (IXE) ユニットの両方に基づき、 C^{13} NMRによって容易に計測されるから、EXXインデックスは容易に求められる。このようなインデックスに対し、まったくランダムなポリマーは10として計測され、まったくダイマーのないポリマーは0（接枝XXがない）であり、単離ユニット(EXE)の少なくなるにつれてポリマーは20に近づく。

EXXインデックスは、ポリマー構造の別の尺度であって、ダイマーとより高次の接枝(EXXおよびIXE)の測定値に直接立脚する：これはポリマーを識別するため独立に用いられるかクラスターインデックス(EXE)と共に用いられる。

本書の表に記載する市販樹脂3.5および6に対する

EXXインデックスは7.3, 12.4および15.0である。

本発明のエチレンポリマーは従来技術のポリマーと比較して比較的せまい分子量分布を持つことが立証されるのが好ましい。分子量および分子量分布はウォーターズ(Waters) 150C ゲル浸透クロマトグラフの計測器(Gel Permeation Chromatographic Instruments)を用いて決定される。これらの計測器には145℃で、毎分1ミリリットルの溶剤流量で運転される屈折計が装備されている。使用溶剤は超高級純度の1,2,4-トリクロロベンゼンであってパーディックアンドジャクソン社(Burdick and Jackson Company)製であった。使用前に、0.5ミクロンのフィルターで溶剤を濾過し、そして120ppmのBHTで安定化させた。ウォーターズのステレンゲルカラム3期を用いた、そしてその公称の気孔は500、10,000および1,000,000 オングストロームであった。各ポリマーサンプルをトリクロロベンゼン溶剤中に145℃にて約0.1重量パーセントの濃度水準になるまで溶解させた、そしてその後0.5ミクロン孔の金属フィルターで濾過した。この溶液の約300マイクロリットルをゲル浸透クロマトグラフに注入した。分析時間は一般的に45分であった。分子量決定のための計器校正を、トーヨーソーダマテファクチュアリングカンパニー(Toyo Soda Manufacturing Company)から市販されているせまい分子量分布のポリスチレン標準品を用いて、行なった。分子量が328から 9.2×10^6 までの範囲で16の標準品を用いた。これらの

標準品の分子量分布は、重量平均分子量の数平均分子量に対する比によって測定した値が1.0 - 1.15である、と記載されていた。これらのポリスチレン分子量データをマーク、ハウウィंक(Mark-Houwink)の式および次の定数を用いてポリエチレンベースに変換した。

ポリエチレンに対し $K=5.17 \times 10^{-4}$, $a=0.70$

ポリスチレンに対し $K=2.78 \times 10^{-4}$, $a=0.70$

各サンプルの試験を2回行なって、計算結果を平均して、分子量の情報として報告した。下の例1の樹脂の分子量分布を比較のため、エクソン(Exxon)LL3001 線状低密度ポリエチレン樹脂の同じモルパーセント共重合モノマーのものの分子量分布の上にプロットした。そしてその尺度は分子量の範囲内のポリマーの重量パーセント対分子量のlogである。3図から明らかなとうり、本発明のポリマーは市販の線状低密度ポリエチレンより極めてせまい分子量分布を持つ。

本発明のポリマーはまた従来技術によるポリマーと比較して、ポリマー内の分子間の共重合モノマーの分布がせまいのは好ましいことである。比較すると、4図は例1の未溶和ポリマーの分布が、従来技術の比較的広い共重合モノマー分布のポリマーに比して、せまいことを反映している。4図において、共重合体（ある与えられた共重合モノマー含有率を持つ）の重量パーセントを、共重合モノマーの含有率を直接反映する溶出温度に対してプロットした。4図の点検と次の説明によって本発明に

るポリマーのこの好ましい具体例がより一層理解できる。

結晶性の共重合体はテトラクロロエチレン溶液中で0から120℃までの温度範囲にわたって、共重合モノマー含有率によって分別される。溶液中の分別物の組成が決定され、そして得られたデータに基づき、組成対溶解温度の校正曲線はすでに作成されている。この校正曲線を用いると、溶解性分布曲線の温度目盛りを組成目盛りに変換できる、そしてその結果4図におけるように組成分布曲線が得られる。

結晶性共重合体の溶解性分布曲線を自動的に決定するために装置が組み立てられていた。測定装置内において、解製のカラムに微小なガラス玉を充填し、溶解に入れてその温度を約0℃から150℃までの範囲の温度にわたって制御できるようにする。測定装置を自動制御装置のもとに約3気圧の圧力で運転すればテトラクロロエタン溶剤の沸とうを防ぐことができる。重量測定済みのサンプル、通常約1.6グラムをサンプル調整室内に入れ密封し、そして排出とアルゴンの充填をくり返す。その後容積測定済みの溶剤をサンプル調整室にポンプ送入し、そこで攪拌をかけ加熱して約1パーセントの溶液を作る。この溶液の一定容積、通常約100cc、を約120℃以上を常とする高温に制御されている充填カラムにポンプ送入する。

ポリマー溶液サンプルはその後カラム内において1時間5分の制御された速度で0℃まで冷却されて結晶化する。

セント共重合モノマー（1000の炭素原子あたり分岐数）で表わした共重合モノマー含有率対溶出温度のプロットである。曲線「A」は点の間に囲かれたものである。したがって、曲線Aは0℃より高温における溶出温度とポリマーの組成間の相関として用いられる。この校正曲線はサイズ排除(exclusion)クロマトグラフ法によって決定された $M_w \geq 10,000$ の数平均分子量を持つフラクションに対し最も正確である。

4図から明らかなように、ポリマーのサンプルは約0℃の溶出温度においてピークを持つ傾向がある。この小さいピークは実験の最低温度（約0℃）において結晶化できなかった全ポリマーのフラクションを表わす。

要するに、上述の装置と手順によって溶出温度に対するポリマーの相対重量パーセントのプロットが得られる、そしてこれは結局ポリマー濃度中の組成とモルパーセント共重合モノマー（炭素原子1000あたりの分岐）に関係づけられる。したがって、4図は本発明のポリマーの共重合モノマー分布と市販のポリマーのそれとの有効な比較である。容易に明らかになるように本発明の実施例のポリマーの組成分布は他のものと比較してまったく正しい。

本発明のポリマーを製造するにあたり、ジエンおよびその他適宜による本発明の共重合モノマーを、それらが重合の過程で組み込まれるようにするために精製または単離する必要があることがある。このための1つの推奨で

る。このカラムをなお1時間以上0℃に保持する。その後測定のための溶出段階が、毎分6ccの割合で純粋な溶剤をカラムに通すことによって開始される。カラムからの溶出液は再熱器を通り、そこで120℃に加熱されて溶出液の吸光度を測定するために用いられる12検出器を通る。ポリマーの炭素、水素から成る伸縮バンドの約2880センチメートル⁻¹における赤外吸収は溶出物中のポリマーの比較濃度の連続的な尺度として役立つ。赤外検出器を通過後、溶出液の温度を約110℃まで下げ圧力を1気圧まで下げる、それからこの流れを自動フラクションコレクターに通す。溶出の段階において、純粋な溶剤を0℃で1時間カラムにポンプ輸送する。これは、結晶化の段階において結晶化しなかったポリマーをカラムから押し流し、その結果析出しなかったポリマーの相対的な百分率を赤外道跡から求めるのに役立つ。その後毎時10℃で100℃まで、毎時20℃で100℃から120℃まで温度を制御して上げる。

各種のポリマーから得られたフラクションの組成は赤外分光法によって測定された。IR組成は1178cm⁻¹におけるメチルバンドの強度、サンプルの厚さ、およびC¹³NH2によって独立にその組成が決定済みのサンプルに基づく校正曲線などから求められる。赤外データから組成を求める時、メチルのポリマー端基に対する補正は行なわなかった。

5図はサンプルの各フラクションについてのモルパー

る方法は共重合モノマー、特にジエンをアルミナ上に通して異物を除去することである。

6図は本発明の装置に対する示差重量測定法(DSC)の結果による融点を市販の樹脂と対比して示す。融点の分布を次の方法で運転されるパーキンエルマー(Parkinson Elmer) DSC-7を用いて測定した。約5ないし8mgのサンプルを180℃に加熱し、その温度に5分間保持した。そのサンプルを毎分10℃で0℃まで冷却し、そして毎分10℃で再加熱した。ここに報告する融点の分布は毎分10℃でのこの再加熱の間に集められた。

エチレン系ポリマーの未飽和の濃度は次のバンドを用いて元のポリマー供試体に対する臭素化合物のIRスペクトルを比較して決定された。

ビニレン — 985 cm⁻¹

ビニル — 909 cm⁻¹

ビニリデン — 888 cm⁻¹

本発明の共重合体、および本発明の方法により製造されるポリマーに関する各種の分析によればこのような共重合体では、長い分岐連鎖およびまたは分子間結合をもたらす1,2型の付加よりブタジエンの環状付加の方がかなり優勢である。1,2型の付加が優勢であることは、異相従来技術において見出されるように共重合体の顕微鏡をもたらす。本発明のポリマーはすべて本質的にまったく架橋されていない、ゲル化していない物質である。

本発明のポリマーの分子間の結合およびまたは長い分

成績の程度は實質的にこのような分岐および結合を欠いておりレオロジ的には線状分子として挙動するコポリマー組成物から、單獨してはいない高い程度の長い分岐および分子間結合を持つ組成物まで変化する。このポリマーは一般に調製された生成物でなく、周知の方法に基づく遠流キシレン中において可溶性である。すなわち本発明の共重合体の實質的にすべて、通常98%より多くが遠流キシレンに可溶である。

図面と共に次の例を検討することによって本発明がもっとよく理解できる。発明の最良の方式がここに記述されている。

簡単に述べると、本発明の遷移金属含有触媒は、固体の担持物質の存在のもとにアルモキサンとメタロセンを反応させることによって製造される。この担持された反応生成物はオレフィンの重合のための単独触媒として用いられ、または代案として有機金属の触媒と共に用いられる。

一般的に述べると、担体は何れかの固体、特にタルク、無機酸化物、のような多孔質の担体およびポリオレフィンのような樹脂の担体であっても差支えない。好ましいのは、担持物質が細かく粉砕された形の無機酸化物であることである。

本発明に基き用いるのに望ましい適切な無機酸化物にはシリカ、アルミナ、シリカ-アルミナのような2:1、4:1または4:6の金属酸化物およびそれらの混合物が含ま

れる。単独で、またはシリカ、アルミナまたはシリカ-アルミナと組み合わせる用いられる他の無機酸化物は、マグネシア、チタニア、ジルコニア、およびその類似物がある。しかし他の適切な支持物質が使用できる、例えば微粉砕されたポリエチレンのような微粉砕されたポリオレフィンである。

金属酸化物は一般に酸性的な表面水酸基を含有しそれが反応溶剤に最初に加えられるアルモキサンまたは遷移金属化合物と反応する。使用する前に、無機の酸化物支持体を脱水する、すなわち、水を除去し表面水酸基の濃度を減少させるため熱処理を行なう。この処理は真空中または窒素のような不活性ガスの乾燥したものをを用いてバッチしながら、約100℃から約1000℃、そして好ましくは約100℃から約800℃までの温度で行なわれる。圧力条件は重要ではない。熱処理の期間は約1から約24時間であり。しかし、表面水酸基に関して平衡が達成できるかぎり時間は短かくても長くてもよい。

金属酸化物担持物質の脱水方法の代案として化学的脱水を有利に利用できる。化学的脱水は酸化物表面の水および水産基のすべてを不活性溶剤に変換する。使用できる化学溶剤は例えば、 SiCl_4 、およびトリメチルクロロシラン、ジメチルアミノトリメチルシランのようなクロロシランおよびその類似物である。化学的脱水は、例えばシリカのような無機の微粒子物質を例えばヘキサンのような不活性な低沸点炭化水素の中にスラリー化する

ことによって行なわれる。化学脱水の間、シリカは水分および酸素のない雰囲気内に保持されねばならない。それから、このシリカのスラリーに、例えばジクロロジメチルシランのような化学脱水剤の低沸点不活性炭化水素溶液を加える。この溶液は徐々にスラリーに添加される。化学脱水反応間の温度範囲は約25℃から約120℃まででよいがもっと高い温度も低い温度も採用できる。温度は約50℃から約70℃までが好ましい。化学脱水操作は、微粒子の支持物質の水分がすべて除去されるまで進められねばならない、そしてこれはガス発生が停止によって確認できる。通常化学脱水反応は約10分から約18時間、好ましくは1から5時間行なわれる。化学脱水の完了時、固体の微粒子物質は窒素雰囲気のもとで濾過され、水分を含まず酸素を含まない不活性炭化水素溶剤によって1回またはそれ以上洗浄される。洗浄溶剤、ならびにスラリーおよび化学脱水剤の溶液を造るのに用いられる稀釈剤は適切な不活性炭化水素であれば何れでも用いられる。このような炭化水素の例はヘプタン、ヘキサン、トルエン、イソペンタンおよびその類似物である。

炭化水素に通常溶解性のメタロセンとアルモキサンは、当該のメタロセンとアルモキサンを脱水された担持物質上に沈着させることによって、不均一系支持触媒に変換される。メタロセンとアルモキサンを担持物質に加える順序は異なってもよい。例えば、メタロセン（生の、または適切な炭化水素溶剤に溶解された）を最初担持物質に

加え、その後アルモキサンを加えることができ、アルモキサンとメタロセンを同時に担持物質に加えることができる。アルモキサンを最初担持物質に加え、その後メタロセンを加えることもできる。本発明の好ましい具体例によれば、適切な不活性炭化水素溶剤に溶解したアルモキサンを同じか別の適切な炭化水素溶液中にスラリー化された担持物質に加え、その後メタロセンをスラリーに加える。

上述のとおり、担持物質の処理は、不活性溶剤中で行なわれる。同じ溶剤または異なる溶剤がまたメタロセンおよびアルモキサンを溶解するのに用いられる。好ましい溶剤には、反応速度において液体であり、個々の成分が可溶性である鉱油および各種の炭化水素が含まれる。使用できる溶剤の代表例にはペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンおよびノナンのようなアルカン類；シクロペンタンおよびシクロヘキサンのようなシクロアルカン；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンおよびジエチルベンゼンのような芳香族などが含まれる。担持物質がトルエン中でスラリー化され、メタロセンおよびアルモキサンが担持物質へ添加の前にトルエン中に溶解されるのが好ましい。用いる溶剤の量は重要ではない。しかし、反応中触媒成分から適切に熱を運び去ることが可能であり、良好な混合を可能にするような量を用いねばならない。

本発明の担持触媒は適切な溶剤中、好ましくはトルエ

ン中の反応物を担持物質のスラリー、好ましくはトルニン中にスラリー化されたシリカに単に加えるだけで製造できる。成分を反応容器に急速に、または徐々に加えてよい。反応物の接触中に保持される温度は例えば0°から100°までのように広く変化する。より高い温度またはより低い温度もまた使用できる。好ましいのは、アルモキサンとメタロセンが急速においてシリカに加えられることである。アルモキサンと担持物質間の反応は急激である、しかしアルモキサンが担持物質と約1時間から18時間まで、またはそれ以上接触するのが望ましい。反応が約1時間保持されるのが好ましい。アルモキサン、メタロセンおよび担持物質の反応はその発熱性および色の変化がその証拠になる。

常に、個々の成分ならびに回収された触媒成分は酸素と水分から保護される。したがって反応は酸素と水分のない雰囲気で行なわれなければならない、そして酸素と水分のない雰囲気中回収されなければならない。したがって、好ましくは反応が例えば窒素のような不活性な乾いたガスの存在のもとで行なわれる。回収された固体触媒は窒素雰囲気中に保存される。

メタロセンとアルモキシサンの担持体との反応完了時、固体物質はよく知られた方法を用いて回収できる。例えば固体物質を、真空蒸発またはデカンテーションによって、液から回収できる。その後固体を純粋な乾燥窒素流のもとで乾燥するか、真空のもとで乾燥する。

$MR_p R' q$ で表わされ、式中、 C_p は置換されているかまたは置換されていないシクロペンタジエニル環であり；MはIVB、VBまたはVIB族の遷移金属であり；RとR'は独立に選ばれるハロゲン、炭素原子数1ないし20のヒドロカービル基またはヒドロカルボキシル基であり； $a=1 \sim 3$ 、 $b=0 \sim 3$ 、 $p=0 \sim 3$ であって $a+b+p$ の合計はMの酸化状態にひとしい。

本発明のポリマーを得るのに、均一系、または不均一系、担持触媒型などの各種の形のメタロセン系の触媒系が重合用に用いられる。担持触媒型においては触媒とアルモキシサン助触媒が不活性担持体上に共に担持されるか共に反応するかして、気一相、高圧または溶液重合による重合に用いられる。

触媒のシクロペンタジエニルは置換されていなくても、または水素またはヒドロカービルラジカルで置換されていてもよい。ヒドロカービルラジカルには、アルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、および類似の基であって約1ないし20の炭素原子または互に結合してC₁ないしC₂₀の環を形成する2つの炭素原子を含有するものが含まれる。

本発明は、担持された触媒を進める時に1種類以上のメタロセン化合物を用いる。メタロセン、すなわちシクロペンタジエニル化合物はシクロペンタジエンの金属錯体である。本発明に基き用いて有効なメタロセンは1種類以上のシクロペンタジエニル環を含有する。金属は4b、5bお

固体に担持された触媒成分の製造において有効に用いられるアルモキシサンとメタロセンの量は大幅に変化する。本質的に水分のない担持体に対して加えられるアルモキシサンの濃度は約0.1から約10ミリモル/担持体のグラムまでの範囲でよい、しかしもっと大量または少量も有効に用いられる。好ましくはアルモキシサンの濃度は0.5から10ミリモル/担持体のグラムまででありそして特に1から5ミリモル/担持体のグラムまでである。加えられるメタロセンの量は、遷移金属に対するアルミニウムのモル比を約1:1から約100:1にする程度のものである。好ましくはその比が約5:1から約50:1までの範囲であり、そしてさらに好ましいのは約10:1から約20:1までの範囲である。これらの比は均一系に必要なものよりはるかに小である。

本発明の未飽和ポリマーはせまいクラスターインデックスを持ち、そして好ましくは本書に記載する分子量分布と共重合モノマー分布の狭さならびに純性質を持つものであって構造に関しては追加して説明する。このようなポリマーは、溶液、高圧、および気一相重合プロセスを含む既知の重合法のいずれかで製造できる。

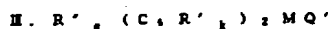
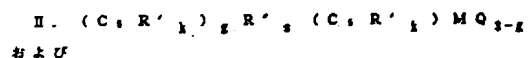
本発明のポリマーはメタロセン系の触媒系を用いて造られる。すなわち、アルモキシサン助触媒と共にメタロセン錯体を用いるか、それらの反応生成物を用いるシクロペンタジエニル化した触媒系が本発明のポリマーを製造するのに適している。メタロセン触媒は一般式(Cp)_p

よび5b族の金属から選ばれ、好ましいのは4bおよび5bの金属であって、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、クロムおよびバナジウムが好ましく、特にチタンとジルコニウムが好ましい。シクロペンタジエニル環は未置換でよく、または例えばヒドロカービルの置換基のような置換基を含有してよい。メタロセンは1,2または3種のシクロペンタジエニル環を含有してよいが2種類の環が好ましい。

好ましいメタロセンは次の一般式で表わされる。



ここでC_pはシクロペンタジエニル環であって、Mは4b、5bまたは5b族の遷移金属、Rは炭素原子数1ないし20のヒドロカービル基またはヒドロカルボキシル基であり、Xはハロゲンであって $a=1 \sim 3$ 、 $b=0 \sim 3$ 、 $q=0 \sim 3$ であって $a+b+q$ の合計は金属の酸化状態にひとしい。



ここで(C₁R'₁)_pはシクロペンタジエニルまたは置換されたシクロペンタジエニルであり、各R'は同じか異なっており、そして水素またはヒドロカービルラジカルであって例えばアルキル、アルケニル、アルキルアリール、またはアリールアルキルラジカルであり、1ないし20の炭素原子を含有するか2つの炭素原子が互に結合してC₁ないしC₂₀の環を形成するものであり、R''は

C、ないしC₄のアルキレンラジカル、ジアルキルゲルマニウムまたはケイ素、あるいはアルキルホスフィンまたはアミンラジカルで2つの(C₁R'₁)₂類を形成するものであり、Qはアリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリール、またはアリールアルキルラジカルのような炭素原子数1ないし20のヒドロカービルラジカル、炭素原子数1ないし20のヒドロカルボキシラジカル、またはハロゲンであって、同じか互に異なるものでよく、Q'は炭素原子数1ないし約20のアルキリジエンラジカルであって、Sは0か1であり、gは0、1または2であって、gが0の時sは0でありsが1の時kは4であり、sが0の時kは5、であるそしてMは前述のとうりである。

代表的なヒドロカービルラジカルはメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、イソブチル、ペプチル、オクチル、ノニル、デシル、セチル、2-エチルヘキシル、フェニルおよびその類似物である。

代表的なハロゲン原子には塩素、臭素、フッ素およびヨウ素が含まれるが、塩素が好ましい。

代表的なヒドロカルボキシラジカルはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、アミルオキシおよびその類似物がある。

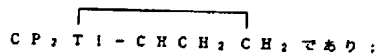
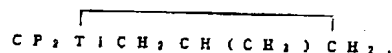
代表的なアルキリジエンラジカルはメチリデン、エチリデンおよびプロピリデンである。

タニウムフェニルプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムフェニルヨウジド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメチルプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメチルヨウジド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエチルプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエチルヨウジド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムフェニルプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムフェニルヨウジドであり；トリアルキルメタロセンであって例えば、シクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、シクロペンタジエニルジルコニウムトリフェニル、およびシクロペンタジエニルジルコニウムトリネオペンチル、シクロペンタジエニルジルコニウムトリメチル、シクロペンタジエニルハフニウムトリフェニル、シクロペンタジエニルハフニウムトリネオペンチル、およびシクロペンタジエニルハフニウムトリメチルなどである。

本発明に基き有効に用いられるIIとIIIのメタロセンの説明のためであって限定するためのものでない例はモノシクロペンタジエニルチタノセンであって例えばペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、ペンタエチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド；ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジフェニルであり、また式ビス(シクロペンタジエニル)チタニウム-C₂H₅で表わされるカルベルおよ

式Iによって表わされるメタロセンの説明のためであってこれに限定されない例はジアルキルメタロセンであって例えばビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチルおよびジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジネオペンチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジネオペンチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジベンジル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジベンジル、ビス(シクロペンタジエニル)バナジウムジメチルであり；モノアルキルメタロセンであって例えばビス(シクロペンタジエニル)チタニウムメチルクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムフェニルクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムエチルクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメチルクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエチルクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムフェニルクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメチルプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルヨウジド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムエチルプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムエチルヨウジド、ビス(シクロペンタジエニル)チ

びこの試薬の誘導体であって例えば、ビス(シクロペンタジエニル)Ti-CH₂-A₂(CH₃)₂、(CP₂TiCH₂)₂、



置換されたビス(シクロペンタジエニル)チタニウム(IV)化合物であって例えばビス(インデニル)チタニウムジフェニルまたはジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジフェニルまたはジハリドであり；ジアルキル、トリアルキル、テトラアルキル、およびペンタアルキルのシクロペンタジエニルチタニウム化合物であって例えばビス(1,2-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジフェニルまたはジクロリド、ビス(1,2-ジエチルシクロペンタジエニル)チタニウムジフェニルまたはジクロリドおよび他のジハリド錯体であり；シリコン、ホスフィン、アミンまたは炭素の架橋したシクロペンタジエニル錯体であって例えば、ジメチルシリルジシクロペンタジエニルチタニウムジフェニルまたはジクロリド、メチルホフフィンジシクロペンタジエニルチタニウムジフェニルまたはジクロリド、メチレンジシクロペンタジエニルチタニウムジフェニルまたはジクロリドおよびその他のジハリド錯体および類似物である。

本発明に基き有効に用いられる他のジルコノセン触媒にはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル;ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメチルクロリドが含まれる。本発明に基き有効に用いられる式IIとIIIのジルコノセンの説明のためであって制限されない例はペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、ペンタエチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、アルキル置換シクロペンタジエンであって例えば、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(β-フェニルプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(α-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロヘキサシメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(α-オクチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルなどおよび上記のハロアルキルおよびジハライド錯体;ジアルキル、トリアルキル、テトラアルキル、およびペンタアルキルシクロペンタジエンであって例えば、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、前記のビス(1,2-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよびジハライド錯体であり;ケイ素、リンおよび炭素架橋のシクロペ

ンタジエン錯体であって例えばジメチルシリルジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルまたはジハライド、およびメチレンジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルまたはジハライドおよびメチレンジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルまたはジハライド、式 $CP_2Zr-CH_2P(C_2H_5)_2CH_2$ で表わされるカルベンおよび

$CP_2ZrCH_2CH(C_2H_5)CH_2$ のようなこれらの化合物の錯体である。

ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)バナジウムジクロリドおよびその類似物が他のメタロセンの代表的なものである。

触媒の製造に用いられる無機酸化物担持体は前述のとうり吸着水分が實質的になくなるように熱的または化学的に脱水されておればどのような微粒子の酸化物または混合酸化物でもよい。

無機酸化物の粒子の大きさ、表面積、気孔容積および表面水酸基の数は本発明の実施において使用するのに重要ではない。しかしこのような特性が、触媒組成物を製造する上で、ならびに触媒組成物の助けにより製造されるポリマーの性質に及ぼす影響の点から望ましい無機酸化物の量を決定するからこれらの特性は本発明の特定の態様において用いられる無機酸化物の選定において考慮

されねばならないことが多い。例えば、触媒組成物が気相の重合プロセス - ポリマーの粒子の大きさが担持体の粒子の大きさを定めることによって変えられることが知られている - において、触媒組成物を造る時に用いられる無機酸化物は望ましい粒子大きさを持つポリマーの生産に適した粒子大きさを持つものでなければならない。一般的に、約30から800ミクロン、好ましくは約80から100ミクロンまでの範囲内の平均粒子大きさ;グラムあたり約50から1,000平方メートル、好ましくはグラムあたり約100から400平方メートルの表面積;グラムあたり約0.5から2.5cc好ましくはグラムあたり約0.5から2ccまでの気孔容積を持つ無機酸化物を使用することによって通常最適な結果が得られる。

重合は溶液、スラリーまたは気相法によって行なわれ、一般に温度は約0°-180°Cの範囲あるいはそれより高いことすらあり、大気圧、減圧または高圧の条件のもとで行われる;そして水素のような従来の付助剤も必要な時は使用できる。エチレン単独または1種類またはそれ以上の高炭素オレフィンとの重合において、モノマーの重量を基準にして遷移金属の重量で約0.000001-0.003%最も好ましくは約0.00001-0.0003%になるような濃度で触媒組成物を用いるのが一般に好ましい。

スラリー重合プロセスは減圧または高圧および40-110°Cの範囲の温度を用いることができる。スラリー重合において、エチレン、α-オレフィン共重合モノマー、

水素および触媒が加えられる液体の重合媒体中で固体の微粒子ポリマーの懸濁物が形成される。重合媒体として用いられる液体はブタン、ペンタン、ヘキサン、またはシクロヘキサンのようなアルカンまたはシクロアルカンまたはトルエン、エチルベンゼンまたはキシレンのような芳香族炭化水素であってよい。用いられる媒体は重合条件のもとで液体であり比較的不活性でなければならない。ヘキサンまたはトルエンが用いられるのが好ましい。

気相重合プロセスは、高圧と約50-130°Cの範囲の温度を用いる。気相重合は、生成物の粒子を未反応ガスから分離できるように設計された圧力容器内の触媒と生成物粒子から成る投拌または流動床内において行なわれる。温度制御されたエチレン、共重合モノマー、水素および窒素のような不活性稀釈ガスが導入または循環されて、粒子を50°-130°Cの温度に保持する。水、酸素および他の外來の不純物の除去剤としてトリエチルアルミニウムが必要なだけ加えられてもよい。反応器内の生成物保有量を一定に保つだけの割合でポリマー生成物を連続的または半連続的に抜き出す。重合および触媒の失活の後、生成物は適切な方法で回収される。商業上の実際では、ポリマー生成物は気相反応器から直接回収され、窒素バーツによって残留モノマーを除去しそして失活または触媒除去をさらに行なうことなく使用される。得られたポリマーは水中に押出され、ペレットまたは他の適切な細粒の形に切断される。業界にて知られている原料、

酸化防止剤、および添加剤がポリマーに加えられてもよい。

本発明に基いて得られるポリマー生成物の分子量は500程度の低さから2,000,000またはそれ以上までのように広範囲に変化する、そして1,000から約500,000までが好ましい。

せまい分子量分布のポリマー生成物の生産に対し、不活性な多孔性担持物質上にただ1種類のメタロセンを沈着させ、そして当該の担持されたメタロセンをアルモキサンと共に重合触媒として用いるのが好ましい。

押出しおよび成形処理のような多くの用途に対し、単一峰およびまたは多峰型の広い分子量分布を持つポリエチレンを得ることは非常に望まれている。このようなポリエチレンはすぐれた処理性を立証する、すなわちこれらは少ないエネルギー消費で早い処理速度で処理できると同時に、このようなポリマーは隆溝にメルトフローの動揺を減少させる。このようなポリエチレンは2種類以上の異なるメタロセンであって各々がエチレン重合に対し異なる生長と停止速度定数を持つものから成る触媒成分を用いることによって製造できる。このような速度定数は本技術の通常の熟練者によって容易に決定される。

このような触媒において、例えばジルコニウムのチタノセンに対するような、メタロセンのモル比は広範囲に変化してよい、そして本発明によれば、このモル比に対する唯一の制約要因は生成ポリマーに要求される分子量

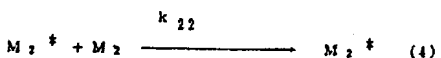
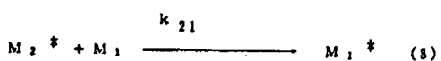
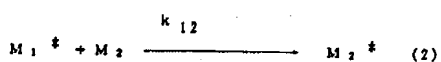
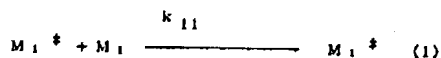
分布または2峰性の程度である。メタロセン対メタロセンのモル比は約1:100ないし約100:1であり、好ましくは1:10ないし約10:1である。

本発明はまた、ポリエチレンと共重合エチレン-α-オレフィンから成る(共)重合オレフィン反応器ブレンドの製造方法を提供する。反応器ブレンドは単一の重合プロセスの間に直接造られる、すなわち本発明のブレンドは単一の反応器内において、エチレンの重合とエチレンとα-オレフィンの共重合を同時に行なうことによって得られる、そのため高価なブレンド作業が省かれる。本発明に基づく反応器ブレンド製造方法は他の従来から行なわれているブレンド方法と組み合わせる用いられる、例えば反応器を直列に用いて、第1の反応器で造られた反応器ブレンドを第2の反応器に供給してさらにブレンドすることができる。

反応器ブレンドを造るためには、担持メタロセン触媒成分は2種類以上のメタロセンであって、各が異なる共重合モノマー反応性比を持つもので構成される。

メタロセンの共重合モノマー反応性比はよく知られた方法によって一般的に求めることができる、例えば次のものに記載されている。N.ファイマン(Fineman)およびS.D.ロス(Ross), による「ポリマーサイエンス(Polymer Science) 5, 259 (1950) の「リニヤーマソッドフォアデターマイニングモノマーリアクティビティレシオスイニコポリメリゼーション」(“Linear Method for Deter-

mining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization”), またはF.R.メイヨー(Mayo)とC.ウォーリング(Walling), によるケム. レヴ. (Chem. Rev.) 48, 191 (1950) の「コポリメリゼーション」(“Copolymerization”)であってこれらは参考として本書に全面的に組み入れている。例えば反応性比を決定するのに最も広く用いられる共重合モデルは次の式に基いている。



ここで M_1 は任意に1と名付けられた共重合モノマーを示す(ここでは $1=1,2$)、そして M_1^* はモノマーが最近に付着して成長しつつあるポリマーを示す。

K_{11} の値は示されている反応に対する速度定数である。この場合 K_{11} は成長中のポリマー連鎖中にエチレンユニットが入る速度を表わし、この場合は前に入った共重合モノマーユニットもエチレンであった。反応性の割合は次のとおりである。 $r_1 = K_{11}/K_{12}$ および $r_2 = K_{22}/K_{21}$ 、ここで K_{11} 、 K_{12} 、 K_{22} および K_{21} はエチレン(1)または共重合モノマー(2)の触媒サイトへの付加反

応速度定数であって触媒サイトでは最近に重合されたモノマーがエチレン(K_{11})または共重合モノマー(2)(K_{21})である。

本発明に基き比較的高温度において高粘度のポリマー生成物が得られるから温度は従来技術によるメタロセン/アルモキサン触媒の場合のような制約パラメーターとはならない。したがって、本書に述べる触媒系は溶液、スラリーまたは気相重合により、そして温度と圧力の広い範囲にわたり、オレフィンを重合するのに適している。例えば、このような温度は約-80℃から約280℃の範囲にあり、そして特に約0℃から約180℃の範囲内である。本発明のプロセスにおいて用いられる圧力はよく知られている圧力であって例えば約1から500気圧までの範囲内であるがもっと高い圧力も用いられる。

本発明のプロセスによって製造されるポリマーは、エチレンの単独ポリマー用およびエチレンとより高炭素のα-オレフィンの共重合体用として知られる多種多様な製品に加工することができる。

スラリー相の重合において、アルキルアルミニウムの清浄剤は適切な薬剤、一般的にはトルエン、キシレンおよび類似物のような不活性な炭化水素溶剤中に約 $5 \times 10^{-3}M$ のモル濃度で溶解されるのが好ましい。しかし、もっと多量でもっと少ない量でも用いられる。

ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル、ビ

大きい【ダビソン (Davison) 952】シリカの10グラムを、250ccの丸底フラスコ内で窒素のもと25℃において磁気攪拌機を用いて50ccトルエンによりスラリー化した。トルエン中のメチルアルモキサン25cc（アルミニウムで1.03モル/リットル）を常に攪拌しながら、シリカスラリー5分間にわたり滴下して加えた。温度を25℃に保ちながら攪拌を30分続けた後トルエンをデカンテーションにより除去し、固体を回収した。アルモキサン処理シリカに0.200グラムのジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドを含有するトルエン溶液の25.0ccを絶えず攪拌しながら5分間にわたり滴下して加えた。温度を25℃に保持しながらこのスラリーをさらに1/2時間攪拌した、そしてその後トルエンをデカンテーションにより除去して固体を回収し、4時間真空乾燥した。回収された固体はヘキサンに不溶性であり抽出されなかった。分析によれば触媒は4.5重量パーセントのアルミニウムと0.83重量パーセントのジルコニウムを含有していた。

触媒 B

この触媒は、本発明の触媒を1-ブテンとの共重合エチレンの生産に用いればポリマー生成物密度によって裏証されるところ1-ブテンの組み込みが一層効果的になることを裏証する。

触媒 A の調製手順に従ったが担持物質のメチルアルモキサン処理は省略した。分析によれば回収固体は0.83重量パーセントのジルコニウムと0重量パーセントのアル

ミニウムジクロリドに変更した。分析の結果回収固体は0.65重量パーセントのジルコニウムと4.7重量パーセントのジルコニウムのアルミニウムを含有していた。

触媒 X

表面積の大きな【ダビソン (Davison) 952】シリカの10グラムであって800℃の窒素気流中で5時間脱水されたものを250ccの丸底フラスコ内で窒素の存在のもとに25℃で磁気攪拌機を用いてトルエンの50ccでスラリー化した。トルエン中メチルアルモキサン（アルミニウムとして1.03モル/リットル）の25ccを絶えず攪拌しながら5分間にわたりシリカスラリーに滴下して加えた。80℃に保ちながら30分間攪拌を続けた後、トルエンをデカンテーションにより除去して固体を回収した。このアルモキサン処理のシリカに0.200グラムのビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを含有するトルエン溶液の25ccを絶えず攪拌しながら5分間にわたり滴状で加えた。スラリーを80℃に保持しながらさらに1/2時間攪拌した後、トルエンをデカンテーションにより除去して固体を回収し、4時間真空乾燥した。回収固体はヘキサンに不溶性でありまた抽出されなかった。分析の結果触媒は4.5重量パーセントのアルミニウムと0.83重量パーセントのジルコニウムを含有していた。

以下の実施例はエチレンとブタジエンから本発明の共重合体の製造を示す。ポリマーの製造には、触媒系の中でも特にメタロセン/アルモキサン型が効果的である。

ミニウムを含有していた。

触媒 C

触媒 A の調製手順に従った、ただしビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドの代りに0.300のビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチルを用いた。分析によれば回収固体は4.2重量パーセントのアルミニウムと1.1重量パーセントのジルコニウムを含有していた。

触媒 D

触媒 A の調製手順に従った、ただし触媒 A の時のビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドの代わりに0.270gのビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを用いた、そしてすべての手順を80℃にて行なった。分析によれば回収固体は0.61重量パーセントのジルコニウムと4.3重量パーセントのアルミニウムを含有していた。

触媒 E

触媒 D の調製手順に従った、ただしメタロセンジクロリドの代わりに0.250グラムのビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチルを用いた。分析によれば回収固体は0.63重量パーセントのジルコニウムと4.2重量パーセントのアルミニウムを含有していた。

触媒 F

触媒 D の調製方法に従った、ただしメタロセンは500グラムのビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジ

図と共に例を検討すれば本発明の理解が一層深くなる。本発明に関し、我々が現在知っている最良の方式がここに開示される。

実施例 1（傳統型重合）：

傾斜羽根攪拌機、温度制御のための外部水ジャケット、隔膜入口、および排気配管ならびに乾燥エチレンと窒素の制御できる供給装置を供えた2-リットルのステンレススチール压力容器を乾燥させ、窒素の流れを用いて酸素を除去した。乾燥しておりガス抜きされたイソペンタンの800ccと生成された1.8ブタジエンの200ccを直接压力容器内に注入した。トルエン中0.785モル濃度（全アルミニウムとして）のメチルアルモキサンの15ccをガス流れのないシリンジを用いて隔膜入口を通して容器に注入した、そして混合物を窒素の0 psigにおいて、1.200 rpsの速度、82℃で5分間攪拌した。1.00mlの乾燥した溶剤トルエン中に溶解されているビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド（300mg）を隔膜入口から容器に注入した。1分後、反応容器を82℃に保ちながら120 psigのエチレンを導入した。エチレンを20分間容器に通してから急速に排気し、冷却することによって反応を停止させた。窒素の存在のもとに液体成分を蒸発させた後、22.1グラムのエチレン/ブタジエン共重合体が回収された。このポリマーを ^{13}C NMRによって分析したところ、ポリマー内の各シス1.4ユニット（通称内のシスピニレン）に対し、1.2ユニット（通称内の反

れ下がりビニル基)が0.8 ; トランス-1.4ユニット(通鎖内のトランスビニレン)が4.7 およびシクロペンタン環(環の1.2 の位置でエチレン通鎖内に結合される)が8.7 に存在した。

実施例1A(懸架重合) :

傾斜羽根攪拌機、温度制御のための外部水ジャケット、隔離入口、および排気配管ならびに乾燥エチレンと窒素の制御できる供給装置を備えた1-リットルのステンレスの压力容器を乾燥させ、窒素の流れを用いて酸素を除去した。乾燥しておりガス抜きされたトルエンの500cc および精製1-ヘキセンの80cc および精製1,3-ブタジエンの200cc を高圧压力容器に注入した。トルエン中0.785 モル濃度(全アルミニウムとして)メチルアルモキサン(10.0cc)をガス流れのないシリジを用いて隔離入口を通して容器に注入した、そして混合物を窒素の0 psigにおいて、1,200rpmの速度、70℃で5分間攪拌した。0.10mlの乾燥した誘導トルエン中に溶解されているビス(α -ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド(0.10 mg)を隔離入口から容器に注入した。1分後、反応容器を70℃に保ちながら75 psigのエチレンを導入した。エチレンを20分間容器に通してから、急速に排気し、冷却することによって反応を停止させた。窒素存在のもとに液体成分を蒸発させた後、15.5グラムのエチレン-1-ヘキセン-1,3-ブタジエン-ポリマーが回収された。

があった。

実施例3-重合-触媒A

傾斜羽根攪拌機、温度制御のための外部水ジャケット、隔離入口、および乾燥窒素、エチレン、水素ならびに1-ブテンの制御できる供給装置を備えた1-リットルのオートクレーブ反応器内で重合を気相において行なった。ガス相内の攪拌を助けるために加えられた粉砕ポリスチレン(10メッシュ)の40.0gを収容するこの反応器を85℃において十分に乾燥、ガス抜きした。清掃剤としてメチルアルモキサン溶液(全アルミニウムで0.84モル濃度)の2.00ccを酸素と水の痕跡量を除去するためガス流れのないシリジを用いて隔離入口から容器内に注入した。反応器の内容物を0 psigの窒素圧力で120 rpm、85℃で1分間攪拌した。触媒Aの500.0mgを反応器に注入し反応器をエチレンにより200 psigに加圧した。反応容器を85℃に、そしてエチレンを絶えず流し込んで200 psigに保ちながら重合を10分間続けた。急速に冷却し排気することによって反応を停止させた。12.3グラムのポリエチレンが回収された。このポリエチレンは、生成物をジクロロメタンの1リットルと共に40℃にて攪拌し、濾過し、ジクロロメタンで洗浄し不溶性のポリエチレン生成物を可溶性のポリスチレン攪拌材から回収することによって回収された。このポリエチレンの分子量は146,000であった。

実施例4-重合-触媒A

実施例2 (気相重合)

傾斜羽根攪拌機、温度制御のための外部水ジャケット、隔離入口、および乾燥窒素、エチレン、水素ならびに1-ブテンの制御できる供給装置を備えた1-リットルのオートクレーブ反応器内で重合を気相において行なった。ガス相内の攪拌を助けるために加えられた粒状のポリプロピレン(粒子の大きさは7600ミクロン)の40.0gを含むこの反応器を85℃において十分に乾燥、ガス抜きした。清掃剤としてトリエチルアルミニウムのヘキサシラン中20重量パーセント溶液の0.3ccを、酸素と水の痕跡量を除去するためガス流れのないシリジを用いて隔離入口から容器内に注入した。反応器の内容物を0 psigの窒素圧力で、120 rpm、85℃で1分間攪拌した。1,3-ブタジエンの9.4グラムを注入した。触媒Xの500.0mgを反応器に注入し、反応器をエチレンにより200 psigに加圧した。反応容器を85℃に、そしてエチレンを絶えず流し込んで200 psigに保ちながら、重合を20分間続けた。急速に冷却し排気することによって反応を停止させた。5.8グラムのエチレン-1,3-ブタジエン共重合体が回収された。350ミクロンの直径より大きい粒子サイズの部分を分離することによってポリエチレンを回収した。C¹³NMRによってポリマーを分析した、その結果組み込まれたシス-1.4ユニットの各に対して、1.2ユニットはなく；8のトランス-1.4ユニット；および14.9のシクロペンタン環(環の1.2においてエチレン通鎖内に結合されている)

触媒Aの存在のもとに実施例3と同じ方法で重合を行なった、ただし3.0 psigの水素をエチレンの注入前に反応器に圧入した。分子量29,000のポリエチレンの13.2グラムが回収された。

実施例5-重合-触媒A

触媒Aの存在のもとに実施例3と同じ方法で重合を行なった、ただし触媒の注入後1-ブテンの13cc(0.137モル)をエチレンと共に反応器内に圧入した。分子量が39,000、密度が0.918 g/ccのポリエチレンの13.8グラムが回収された。

比較例5A-重合-触媒B

実施例3と同じ方法で重合を行なった、ただし触媒Aの代わりに触媒Bを用いた。分子量87,000、密度0.935 g/ccのポリエチレンの17.3gが回収された。例3において得られたものに比し密度がより大であることは共重合モノマーの効率の悪い組み込みを裏証している。

実施例6-重合-触媒C

実施例3と同じ方法で重合を行なった、ただし触媒Aのかわりに触媒Cを用いた。分子量189,000、密度0.960 g/ccのポリエチレンの9.8グラムが回収された。

実施例7-重合-触媒C

実施例5と同じ方法で重合を行なった、ただし1-ブテンの13.0cc(0.123モル)および水素の0.8 psig(1.66ミリモル)を触媒の後に、エチレンと共に導入した。分子量41,000、密度0.928 g/ccのポリエチレンの8.5グラ

ムが回収された。

実施例8—重合—触媒C

実施例6と同じ方法で重合を行なった、ただし清掃剤のメチルアルモキサンを省略し、他のアルミニウムアルキル清掃剤を注入しなかった。分子量120,000、密度0.960 g/ccのポリエチレンの10.2グラムが回収された。

実施例9—重合—触媒D

実施例3と同じ方法で重合を行なった、ただし実施例1のメチルアルモキサン溶液の代わりにトリエチルアルミニウムのヘキサ中25重量パーセント溶液の0.8ccを用い触媒Aの代わりに触媒Dを用いた。分子量198,000、密度0.958 g/ccポリエチレンの50.4gが回収された。

実施例10—重合—触媒D

実施例3と同じ方法で重合を行なった、ただし清掃剤のメチルアルモキサンを省略し、触媒Aの代わりに触媒Dを用い、重合を5分経過後停止させた。分子量198,000、密度0.958 g/ccのポリエチレンの28.8gが回収された。

実施例11—重合—触媒E

触媒Eを用い清掃剤のアルミニウム化合物なしで実施例10と同じ方法により重合を行なった。重量平均分子量190,000、数平均分子量78,000、密度0.958 g/ccのポリエチレンの24.0グラムが回収された。

実施例12—重合—触媒F

実施例9と同じ方法で重合を行なった、ただし触媒D

の代わりに0.500グラムの触媒Fを用いた。分子量137,000、密度0.960 g/ccのポリエチレンの8.1グラムが回収された。

実施例1のポリマーの貯蔵(storage)(G')と損失(loss)(G'')係数を150℃と200℃においてレオメトリックス(Rheometrics)のシステム-4(System-Four)機械的(mechanical)分光器を用いて反応器内で造られたポリマー組成中の長い連鎖分枝の存在を測定した。1グラム(重量)のサンプルを溶解と析出処理で洗浄して脱灰しそれから1000ppmのBHTで安定化した。

ポリエチレン樹脂が長い連鎖分枝を持つかどうかを決めるために3つの基準を用いた。

(i) 溶融弾性は長い連鎖分枝のポリマーの場合に大きく、線状分子ポリマーの場合に小さいが、これを低い周波数領域の貯蔵係数から評価した。

(ii) 活性化エネルギーは長い連鎖分枝のポリマーに対し約14 Kcal/モルであり線状分子のポリマーに対して約6 Kcal/モルであるが、これを2つの異なる温度におけるG'とG''スペクトルの移動係数(shifting factor)から計算した。

(iii) 熱レオロジー特性は長い連鎖分枝のポリマーの場合に複雑であり線状分子のポリマーの場合単純であるが、これを異なる周波数(回転)における移動係数を比較して評価した。

以下に記載する結果によれば実施例1の共重合体はか

なり長い連鎖の分枝を持つ。

レオロジーのデータ

溶融弾性	粘性活性 エネルギー (Kcal/mole)	熱レオロジー 特性
	高い	
	10より大	複雑

実施例1

本発明のポリマーと比較精製物の構造的特徴を以下の表に記述する。説明と表を検討すれば本発明のポリマーはその分子量分布、および/または共重合モノマー分布、および/またはクラスターインデックスに基づくすぐれた構造特性を持つことが明らかになる。さらに、本発明の共重合体はゲルではなく、沸とうキシレン-可溶ポリマーである。

本発明のポリマーの不飽和の程度を赤外線の方法によって試験した、そしてその方法ではエチレン系のポリマー内の不飽和の濃度が、次のバンドを用いて、元のポリマー供試体に対する臭素化物のIRスペクトルを比較することによって決定された。

ビニレン	-965 センチメートル ⁻¹
ビニル	-909 センチメートル ⁻¹
ビニリデン	-888 センチメートル ⁻¹

不飽和の測定手順は当業者には知られている。

本発明は方法と共重合体を提供するものであって、その特徴は共重合体が長い連鎖の分枝を含有しないかまたは鎖生成物を形成しない分子間結合を制御された程度で含有する。本発明の共重合体は、エチレンのポリマーや共重合体が通例として用いられている各種の用途にかなり用いられる。

表

樹 脂	共重合モノマー含有率 (モルパーセント)				M _v ($\times 10^{-3}$)	M _w /M _n	組成分布	クラスター インデックス	熔融挙動	
	種類	量	種類	量					分 布	ピークM.P. (°C)
実施例 1	ブタジエン	1.5	—	—	107.4	2.50	せまい	5.0	せまい	114.3
実施例 1A	ブタジエン	1.2	ヘキセン-1	1.9	161.5	2.00	—	5.0	せまい	104.4
実施例 2	ブタジエン	1.3	—	—	152.6	4.70	—	5.0	せまい	115.0
3-EXXONLL 3001	ヘキセン-1	3.7	—	—	103.1	3.30	広 い	12.1	広 い	124.6
4-DOWLEX 2045	オクテン-1	2.8	—	—	114.6	3.07	広 い	9.5	広 い	124.3
5-EXXONLL 1001	ブテン-1	4.4	—	—	118.0	3.33	広 い	11.7	広 い	121.0
6-DUPONTSCLAIR 11D	ブテン-1	3.3	—	—	115.7	3.79	広 い	5.0	広 い	118.7
7-MITSUI 2020L	4-メチル ペンテン-1	3.5	—	—	92.3	2.6	広 い	—	広 い	124.5
8-LDPE ¹	ブテン-1	5.2	—	—	96.1	1.78	せまい	9.6	せまい	94.0

1. 可溶性のパナジウムオキシクロリド/エチルアルミニウムセスキクロリド触媒を用いて実験室規模で調製した。

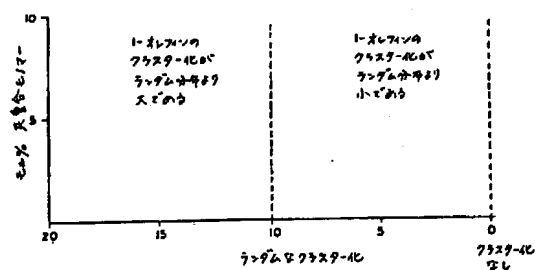


FIG. 1

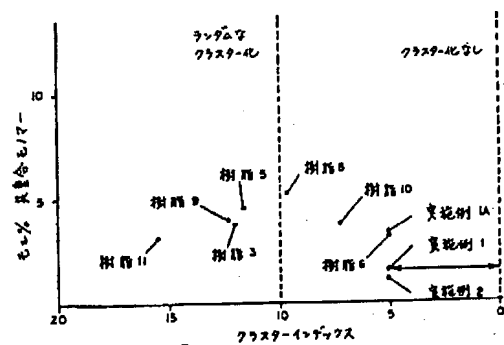


FIG. 2

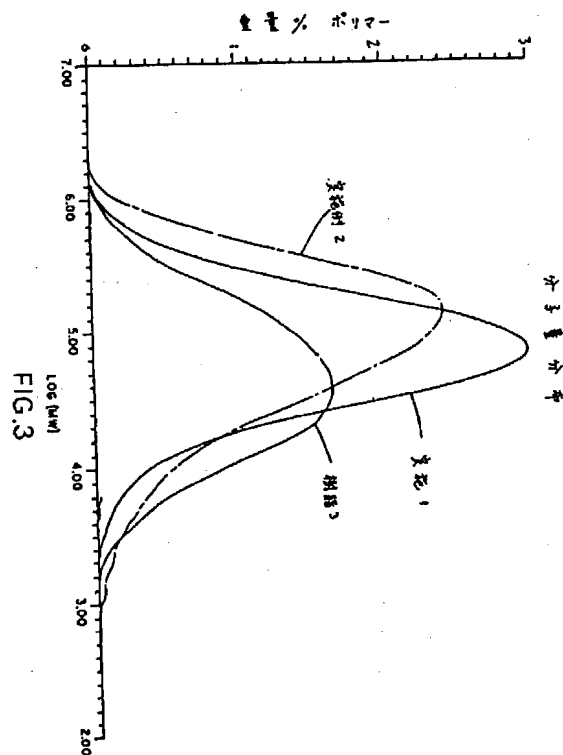
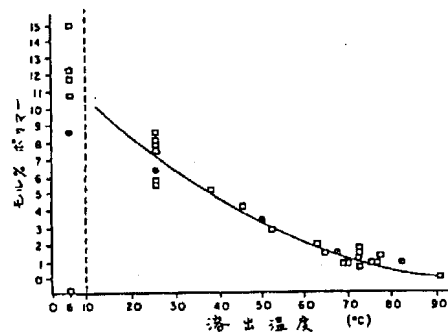
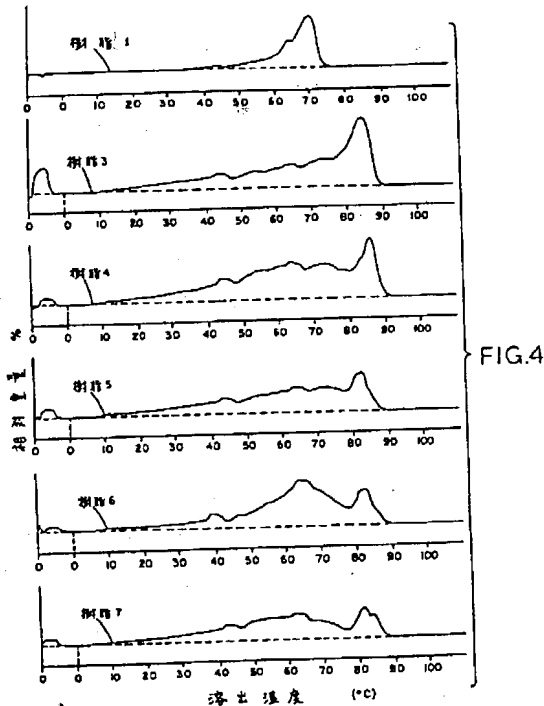
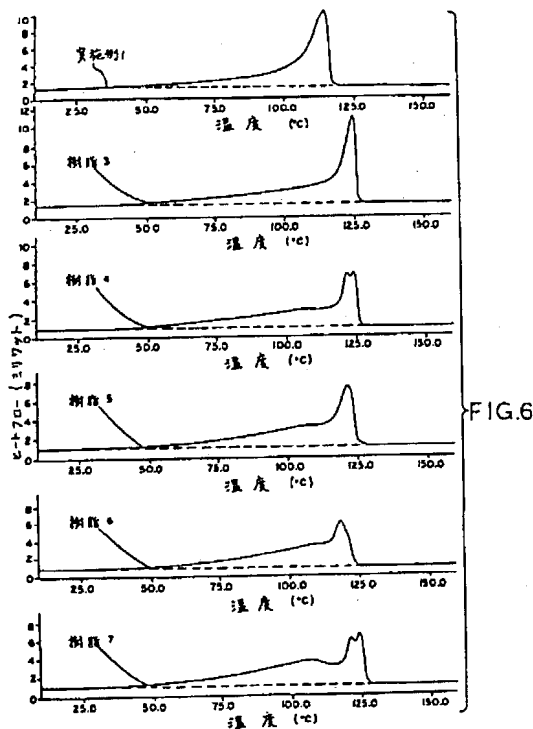


FIG. 3



ブテン 共重合モノマー	●
ヘキセン 共重合モノマー	○
オクテン 共重合モノマー	△



手続補正書

昭和63年10月27日

特許庁長官 殿

1 事件の表示
国際出願番号 PCT/US87/03297

2 発明の名称
エチレンと1, 3-ブタジエンの共重合体

3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名称 エクソン・ケミカル・パテント・インク

4 代理人
住所 東京都千代田区永田町1丁目11番28号
相互永田町ビルディング 8階 電話 581-9371

氏名 (7101) 弁理士 山崎行造

氏名 (8821) 弁理士 生田哲郎

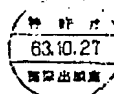
氏名 (7603) 弁理士 木村博

氏名 (9444) 弁理士 竹中俊子

5 補正命令の日付
昭和 年 月 日

6 補正の対象
タイプ印書により特許した明細書及び請求の範囲の翻訳文。

7 補正の内容
別紙のとおり(内容に変更なし)



國際調查報告

International Application No. PCT/US 87/03297

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER of international classification of subject matter, indicate only:
According to international Patent Classification (IPC) or to other known Classification and IPC:
EPC⁴: C 08 F 210/02; C 08 F 210/16

2. FIELD OF SEARCHING
Classification System: C 08 F
Classification System: C 08 F

3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*

Category	Document of International, or other publication, where appropriate, of the relevant document	Document in Class No. of
A	FR, A, 2465755 (AMIC SPA) 27 March 1981 see claim; page 5, line 11 - page 7, line 4	1
A	EP, A, 0048844 (BAYER) 7 April 1982 see claim 1; page 2, line 10 - page 1, line 22	1
A	EP, A, 0069951 (HOECHST) 19 January 1983 see claims 1-8 cited in the application	1
A	EP, A, 0055342 (SINN, HANSEJORG) 9 September 1981 see claims 1-6; page 13, lines 18-22 cited in the application	1

* Search categories of that document: 0
"A" document defining the subject matter of an art which is not
indicated as to be a particular category.
"I" document defining the subject matter of an art which is not
indicated as to be a particular category.
"C" document defining the subject matter of an art which is not
indicated as to be a particular category.
"P" document defining the subject matter of an art which is not
indicated as to be a particular category.
"S" document defining the subject matter of an art which is not
indicated as to be a particular category.
"T" document defining the subject matter of an art which is not
indicated as to be a particular category.
"U" document defining the subject matter of an art which is not
indicated as to be a particular category.
"V" document defining the subject matter of an art which is not
indicated as to be a particular category.
"W" document defining the subject matter of an art which is not
indicated as to be a particular category.
"X" document defining the subject matter of an art which is not
indicated as to be a particular category.
"Y" document defining the subject matter of an art which is not
indicated as to be a particular category.
"Z" document defining the subject matter of an art which is not
indicated as to be a particular category.

IV. CERTIFICATION
Date of the Annual Report of the International Bureau: 28th April 1988
Date of Meeting of the International Bureau: 06 JUN 1988
European Patent Office: [Signature]
P.C. VAN DER PUTTEN

國際調查報告

US 8703297
SA 20592

This report was prepared by the Patent Office of the United States of America in accordance with the provisions of the Patent Act of 1952 (35 U.S.C. 411) and the Patent Office of the United States of America in accordance with the provisions of the Patent Act of 1952 (35 U.S.C. 411).

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
FR-A- 2465755	27-03-81	LD-A- 82229	24-09-80
		BE-A- 822134	08-09-80
		FR-A, B 2450846	03-10-80
		NL-A- 8001389	09-09-80
		GB-A, B 2045779	05-11-80
		DE-A- 3050833	25-09-80
		JP-A- 53144028	10-11-80
		SE-A- 8001726	08-09-80
		CA-A- 1160206	10-01-84
		CH-A- 647535	31-01-85
		SE-B- 449515	11-06-87
EP-A- 0048844	07-04-82	DE-A- 3031358	06-05-82
		JP-A- 5708311	25-05-82
		US-A- 4378456	29-03-83
		CA-A- 1210893	02-09-86
EP-A- 0069951	19-01-83	DE-A- 3127133	27-01-83
		JP-A- 58019309	04-02-83
		CA-A- 1190998	21-07-85
		US-A- 4542199	17-09-85
EP-A- 0055342	09-09-81	DE-A- 3007725	17-09-81
		US-A- 4404344	13-09-83

For more details about this report see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

平成 7. 8. 18 発行

手 続 補 正 書

平成 6 年 12 月 9 日

特許法第17条第1項又は第17条の2の規定
による補正の掲載

昭和62年特許願第506320号(特表平 1-
501633号、平成 1年 6月 8日発行公表特許
公報)については特許法第17条第1項又は第17条の2
の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。

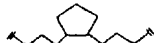
Int.Cl. ⁴	識別 記号	庁内整理番号
C08F 210/02	MJG	8319-4J
4/642	MFG	8319-4J
236/06	MPD	8416-4J

1 明細書中請求の範囲の欄を以下の通り訂正する。

〔請求の範囲〕

- エチレンと1,3-ブタジエンを含む1種以上の他の重合可能な共重合モノマーとの重合による共重合体であって、当該共重合体はその構造の中に少なくとも約3モルパーセントの当該1種以上の重合可能な共重合モノマーを組み込みかつ約9またはそれ以下のクラスターインデックス(cluster index)を持つ共重合体。
- その構造の中に当該重合可能な共重合モノマーの少なくとも約5モルパーセントを組み込んでいる請求の範囲第1項に記載する共重合体。
- 当該1種以上の重合可能な共重合モノマーが α -オレフィンも含有する請求の範囲第1項に記載する共重合体。
- 当該ブタジエンが少なくとも約0.1モルパーセント組み込まれている請求の範囲第3項に記載する共重合体。
- 当該1種以上の重合可能な共重合モノマーが本質的に当該ブタジエンから成る請求の範囲第1項に記載する共重合体。
- 分子重分布(Mw/Mn)が約3.0以下である請求の範囲第1項に記載する共重合体。
- 当該ブタジエンの大部分がポリエチレンの連鎖中に次ぎのシクロペンタン構造I:

(I)



として組み込まれている請求の範囲第1項に記載する共重合体。

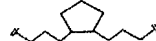
- 分子重(Mn)が約500ないし約1,000,000である請求の範囲第1項に記載する共重合体。
- 当該ブタジエンを少なくとも約5モルパーセント組み込んでいる請求の範囲第1項に記載する共重合体。
- クラスターインデックスが約5以下である請求の範囲第1項に記載する共重合体。

特許庁長官 殿

- 事件の表示
昭和62年特許願第506320号
- 発明の名称
エチレンと1,3-ブタジエンの共重合体
- 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名 称 エクソン・ケミカル・パテント・インク
- 代理人
住 所 東京都千代田区水田町1丁目11番28号
相互水田町ビルディング 8階
電話 3581-9371
氏 名 (7101) 井堀士 山 崎 行 造
同 所
氏 名 (7603) 井堀士 木 村 博
- 拒絶理由通知の日付
平成 年 月 日
- 補正の対象
請求の範囲及び明細書。
- 補正の内容
別紙のとおり。

- 分子重(Mn)が約500ないし約200,000でありかつ長い連鎖の分枝を實質的にまったく欠いている請求の範囲第8項に記載する共重合体。
- 共重合体分子の少なくとも約55重量パーセントが当該共重合体のモルパーセントで表される共重合モノマー含有率の中央値の約50%以内の共重合モノマー含有率を持つような組成分布を持つ請求の範囲第1項に記載する共重合体。
- 共重合体分子の少なくとも約70重量パーセントが当該組成物のモルパーセントで表される共重合モノマー含有率の中央値の約50%以内の共重合モノマー含有率を持つ請求の範囲第12項に記載する共重合体。
- エチレンと少なくとも約3モルパーセントのブタジエンから成る共重合体であって、約500ないし1,000,000の分子重、約3以下の分子重分布(Mw/Mn)、共重合体分子の少なくとも約55重量パーセントが当該共重合体組成物のモルパーセントで表される共重合モノマー含有率の中央値の50%以内の共重合モノマー含有率を持つような組成分布、および9以下のクラスターインデックスを持つものであり、当該共重合体が当該ブタジエンの大部分をシクロペンタン構造I:

(I)



として組み込んでいる共重合体。

- メタロセン/アルモキサン触媒系の存在のもとに重合を行うこと、および架橋されていないエチレン/ブタジエン共重合体組成物を造ることから成るエチレンとブタジエンの共重合体製造方法。
- 50ないし99モル部のエチレン、1ないし50モル部のブタジエンおよび0ないし50モル部の重合可能なターモノマー(termonomer)を共重合させることから成る請求の範囲第15項に記載する方法。
- 当該重合可能なターモノマーが α -オレフィンである請求の範囲第16項に記載する方法。
- そのポリエチレン連鎖中にトランス1,2-シクロペンタンを含有するエチ

- レン共重合体。
19. 当該共重合体中のすべてのシクロペンタン単位の少なくとも約1パーセントがトランス1,2-シクロペンタンである請求の範囲第18項に記載するエチレン共重合体。
20. すべてのシクロペンタン単位の少なくとも約10パーセントがトランス1,2-シクロペンタンである請求の範囲第19項に記載するエチレン共重合体。
21. すべてのシクロペンタン単位の少なくとも約50パーセントがトランス1,2-シクロペンタンである請求の範囲第20項に記載するエチレン共重合体。
22. ポリエチレン連鎖の中に、1,2およびシスならびにトランスの1,4非隣式ブタジエン共重合モノマー単位の少なくとも1種類をさらに含有する請求の範囲第18項に記載するエチレン共重合体。
23. 当該ポリマー中に組み込まれたブタジエン共重合モノマーの中で少なくとも約50モルパーセントが組み込まれた1,2シクロペンタンであり、約0ないし50モルパーセントが組み込まれたシス1,4であり、そして約0ないし50モルパーセントが組み込まれたトランス1,4である請求の範囲第22項に記載するエチレン共重合体。
24. ポリエチレン連鎖中において唯一のシクロペンタン単位としてトランス1,2-シクロペンタンを含有することを特徴とするエチレン共重合体。」
- 2 明細書中第5頁1行「成物」を「部分」に訂正する。
- 3 同第8頁18行「モノ、ワト」を「モノ、ジ、ト」に訂正する。
- 4 同第11頁13行及び14行「共重合モノマー」を「共重合モノマー」に訂正する。
- 5 同第12頁1行「共重合体の用語」を「共重合体という用語」に訂正する。
- 6 同第12頁2行「共重合モノマー」を「共重合モノマー」に訂正する。
- 7 同第12頁3行「高重合の」を「多くの種類のモノマー単位を含む」に訂正する。
- 8 同第12頁24行「隣接する炭素原子を造る」を「隣接する2個の炭素原子が入る」に訂正する。
- 9 同第13頁25行「共重合モノマーの分散が隔離されている」を「共重合モノマーがばらばらに分散している」に訂正する。
- 10 同第14頁4行「における共重合モノマー」を「で表される共重合モノマー」に訂正する。
- 11 同第19頁6行「単離された」を「分散された」に訂正する。
- 12 同第19頁20行、第20頁7行及び12行「未飽和」を「不飽和」に訂正する。
- 13 同第20頁5行、8行及び20行「隔離」を「分離」に訂正する。
- 14 同第20頁18乃至14行「少ない方向」を「少なくなる方向」に訂正する。
- 15 同第20頁20行「持たない」を「持たない」に訂正する。
- 16 同第21頁10行「クライスター」を「クラスター」に訂正する。
- 17 同第22頁12乃至14行「E X Eは対応する・・・からなる。」を「E X Eは三つ組配置であって、2つのエチレン分子(ユニット)に接続する1つの共重合モノマー(ユニット)からなるものに対応するもののモル分率である。」に訂正する。
- 18 同第23頁10行「左のプロットに見られる」を「左側にプロットされている」に訂正する。
- 19 同第25頁3行「持つことが立証される」を「持つことによって特徴付けられる」に訂正する。
- 20 同第25頁13行「3期」を「3基」に訂正する。
- 21 同第30頁11行「未飽和」を「不飽和」に訂正する。
- 22 同第31頁16行「触媒」を「助触媒」に訂正する。
- 23 同第49頁19行「 K_{11} 」を「 k_{11} 」に訂正する。
- 24 同第49頁20行「 K_{11} 」を「 k_{11} 」に訂正する。
- 25 同第49頁23乃至24行「 $r_1 = K_{11}/K_{12}$ および $r_2 = K_{22}/K_{21}$ 」ここで K_{11} 、 K_{12} 、 K_{22} 、および K_{21} は「 $r_1 = k_{11}/k_{12}$ および $r_2 = k_{22}/k_{21}$ 」ここで k_{11} 、 k_{12} 、 k_{22} 、および k_{21} は」に訂正する。
- 26 同第50頁2行「 K_{1x} 」を「 k_{1x} 」に訂正する。
- 27 同第50頁3行「 K_{2x} 」を「 k_{2x} 」に訂正する。
- 28 同第54頁4行「調製」を「調製」に訂正する。
- 29 同第55頁5乃至6行「シリカスラリー5分間」を「シリカスラリーに5分間」に訂正する。
- 30 同第56頁4行「0.300」を「0.300 g」に訂正する。
- 31 同第56頁24行「500」を「0.500」に訂正する。
- 32 同第58頁10行「生成された」を「精製された」に訂正する。
- 33 同第59頁4行「に存在した。」を「存在することが判明した。」に訂正する。
- 34 同第60頁7行「7800ミクロン」を「7800ミクロン」に訂正する。
- 35 同第61頁9行「メタル」を「メチル」に訂正する。
- 36 同第65頁9行「実施例1」の記載削除する。
- 37 同第65頁10行「比較精製物」を「比較生成物」に訂正する。